

SÉRIE A, N° 1217

N° D'ORDRE :
2085

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre DAURE

Ancien Elève de l'Ecole Normale Supérieure
Agrége de l'Université
Assistant à la Faculté des Sciences de Montpellier

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION EXPÉRIMENTALE A L'ÉTUDE DE
L'EFFET RAMAN.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 Octobre 1929 devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON..... *Président.*

CH. FABRY.....
R. LESPIEAU..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N^o 1217

N^o D'ORDRE :

2085

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre DAURE

Ancien Elève de l'Ecole Normale Supérieure

Agrégé de l'Université

Assistant à la Faculté des Sciences de Montpellier

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION EXPÉRIMENTALE A L'ÉTUDE DE
L'EFFET RAMAN.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 Octobre 1929 devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON,..... *Président.*

CH. FABRY..... } *Examineurs.*

R. LESPIEAU..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

<i>Profess. honoraires</i> ..	}	A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	R. DONGIER.
		H. LEBESGUE.	E. HEROUARD.
		A. FERNBACH.	

Professeurs

ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
G. URBAIN.....	Chimie générale.
ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
L. MARCHIS.....	Aviation.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
RÉMY PERRIER....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY...	Physique.
CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..	Botanique.
P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
G. JULIA.....	Mathématiques générales.
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.
HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN..	Théories physiques.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
N.....	Astronomie.



E. PÉCHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. GUICHARD...	Chimie minérale.	M. JAVILLIER....	Chimie biologique.
A. GUILLET.....	Physique.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
G. MAUGUIN....	Minéralogie.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM	Botanique.		
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY...	Zoologie.
A. DEREIMS.....	Géologie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. GUILLIERMOND	Botanique (P. C. N.).
H. BENARD.....	Physique (P. C. N.).	A. DEBIERNE....	Radioactivité.
E. DARMOIS.....	Physique.	M. FRECHET.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
G. BRUHAT.....	Physique.		
H. MOUTON.....	Chimie physique.		

Secrétaire..... A. PACAUD

A Monsieur AIMÉ COTTON

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Hommage de ma respectueuse gratitude

A Monsieur JEAN CABANNES

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

Hommage de ma reconnaissante amitié.

CONTRIBUTION EXPÉRIMENTALE A L'ÉTUDE DE L'EFFET RAMAN,

Par PIERRE DAURE

PRÉFACE

Cette publication est la description de mes recherches sur l'effet Raman depuis le mois de mai 1928, date à laquelle est parvenue en Europe la première publication de M. Raman.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de physique de la Faculté des Sciences de Montpellier. Je n'ai pu les mener à bien dans un temps aussi court, que grâce à l'emploi d'un outillage parfaitement adapté et à l'expérience que j'avais déjà acquise, concernant l'étude des phénomènes optiques de faible intensité.

Je suis heureux d'exprimer ma reconnaissance à ceux qui m'ont permis d'atteindre mon but : d'abord M. Beaulard de Lenaizan qui m'a si cordialement accueilli dans son laboratoire et m'a fait bénéficier de sa longue expérience ; puis M. Cabannes qui s'est particulièrement intéressé à mon travail et m'a aidé de ses précieux conseils.

Il m'est agréable également de rappeler ici l'intérêt que m'ont témoigné les directeurs des laboratoires de chimie de l'Université : MM. Godechot, Derrien, Fonzes-Diacon, Tarbou-riech, qui m'ont ouvert leurs collections dans lesquelles j'ai trouvé la plus grande partie des produits nécessaires à mon expérimentation. Enfin, pendant les expériences de longue

durée sur les gaz liquéfiés, mon jeune collègue et ami Jaulmes m'a secondé avec un zèle et une habileté qui m'ont été d'un grand secours.

MM. Cotton et Fabry ont bien voulu s'intéresser à mon travail et m'ont prodigué leurs encouragements; qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude et de mon respectueux dévouement.

PREMIÈRE PARTIE

DÉFINITION ET DESCRIPTION DE L'EFFET RAMAN

Le phénomène optique connu sous le nom d' « Effet Raman » est un effet secondaire de la diffusion moléculaire de la lumière par les milieux matériels.

La diffusion moléculaire est aujourd'hui vulgarisée ; il suffit de rappeler à son sujet qu'un milieu matériel transparent, traversé par un faisceau de rayons lumineux, devient le siège d'une émission de lumière, observable en particulier dans une direction normale au faisceau incident.

L'analyse spectrale de la lumière ainsi émise par un milieu non fluorescent éclairé par un faisceau de lumière monochromatique de fréquence N_0 montre :

1° *Un phénomène principal* : émission de lumière de même fréquence N_0 que la radiation incidente (diffusion moléculaire).

2° *Un phénomène secondaire* : émission de radiations moins intenses, que ne comporte pas le faisceau incident.

Les fréquences de ces radiations nouvelles ont pour valeur : $N_0 \pm n_1, N_0 \pm n_2, N_0 \pm n_3, \dots, N_0 \pm n_j$. Les grandeurs $n_1, n_2, n_3, \dots, n_j$, indépendantes de N_0 , sont caractéristiques du milieu considéré.

L'émission de radiations secondaires satisfaisant aux conditions ci-dessus constitue l' « Effet Raman » ; les grandeurs $n_1, n_2, \dots, n_j$ sont appelées fréquences caractéristiques du milieu ; nous les exprimerons en nombre d'ondes au millimètre.

Les raies ou bandes secondaires, raies et bandes Raman, ont des largeurs et des intensités également indépendantes de N_0 .

L'ensemble des raies ou bandes, excitées par une radiation monochromatique, constitue le spectre Raman du milieu.

*
* *

Quelques particularités de ce phénomène méritent une mention spéciale.

a) Tout d'abord sa généralité : toutes les fréquences excitatrices utilisées à ce jour, même du domaine des rayons X ⁽¹⁾, sous les milieux interposés (à de très rares exceptions près) ont donné le phénomène précédent.

b) Les raies Raman, peu nombreuses, ne forment généralement pas de séries.

c) Le phénomène, qui est symétrique au point de vue des fréquences, est profondément dissymétrique si l'on considère les intensités. Les intensités des raies positives ⁽²⁾ ($N_0 + n_1$, $N_0 + n_2$) sont toujours plus faibles que les intensités des raies négatives correspondantes ($N_0 - n_1$, $N_0 - n_2$, ...); le rapport des intensités positives aux intensités négatives correspondantes est, en première approximation, indépendant du milieu émetteur; ce rapport décroît très vite avec n . Aussi observe-t-on facilement les raies positives de faible fréquence caractéristique (10 à 50 ondes au millimètre), exceptionnellement les raies positives de fréquence moyenne; on n'a jamais repéré de raies positives de fréquences supérieures à 100.

Les raies positives, qui nous renseignent par leurs pro-

(1) MM. PONTE et Y. ROCARD. *C. R.*, 187 (1928), p. 828; interprétation de résultats expérimentaux de Davis et Mitchell (*Phys. Review*, 32 (1928), p. 331).

(2) Cette notation, la plus logique, n'est pas adoptée par tous les auteurs, certains désignent les raies de fréquence $N_0 + n_j$ par raies négatives, d'autres par raies anti-Stokes.

priétés sur le mécanisme physique du phénomène, ne donnent, sur la constitution moléculaire du milieu étudié, aucun renseignement de plus que les raies négatives, qui apparaissent avec plus d'intensité. Aussi négligerons-nous souvent les raies positives, et, chaque fois que nous ne préciserons pas le signe, nous sous-entendrons qu'il s'agit des raies négatives, c'est-à-dire du phénomène observé du côté des grandes longueurs d'onde à partir de la radiation excitatrice.

d) L'état de polarisation d'une radiation secondaire est indépendant de la fréquence excitatrice N_0 et peut être très variable avec la raie considérée, c'est-à-dire avec n_j . Donnons quelques explications complémentaires.

Imaginons un milieu éclairé par des rayons parallèles et horizontaux de lumière naturelle; soit D leur direction. Les vibrations de cette lumière se répartissant dans des plans normaux à D , elles induiront dans une molécule isotrope des déplacements électriques, dont la résultante sera, par raison de symétrie, dans un plan normal à D . Ces déplacements produiront la diffusion et on observera dans une direction horizontale et normale à D une lumière polarisée, le plan de la vibration étant le plan vertical. C'est ce que l'on observe à peu près dans la diffusion moléculaire des gaz rares (argon, etc.). Mais en général, en raison de l'anisotropie des molécules, on observe une lumière incomplètement polarisée. On peut mesurer le rapport entre l'intensité de la vibration horizontale i et l'intensité de la vibration verticale I , généralement prépondérante; ce rapport $\rho = \frac{i}{I}$ est appelé facteur de dépolarisation; dans le phénomène de diffusion normale des fluides, ρ peut atteindre $\frac{6}{7}$.

L'étude expérimentale de la polarisation des raies Raman a montré que chaque raie pouvait avoir un état de polarisation indépendant de ceux des raies voisines et de la raie de diffusion normale. Les valeurs de ρ peuvent varier entre 0 et

1 dans les liquides. Dans les cristaux les écarts sont encore plus marqués : deux raies voisines du quartz sont polarisées à angle droit, l'une horizontalement, l'autre verticalement.

e) Remarquons encore que l'effet Raman s'obtient sans modifications essentielles dans des conditions très variées de température et d'état physique ; le spectre obtenu change au contraire avec la nature chimique du milieu étudié. On peut donc affirmer que le spectre Raman est déterminé par la constitution moléculaire du corps qui le produit.

Telles sont les principales propriétés de l'Effet Raman, qui ont été très rapidement mises en lumière, en partie par M. Raman, en partie par ceux qui après lui se sont engagés dans cette voie.

*
..

Les caractères que nous avons décrits permettent de distinguer nettement l'effet Raman des phénomènes de réémission avec changement de longueur d'onde déjà observés : la fluorescence, l'effet Compton, les battements acoustiques.

La fluorescence des liquides est un phénomène particulier à quelques liquides ou solutions ; le spectre obtenu est constitué généralement par une bande très large, la fréquence de son maximum est indépendante de la fréquence excitatrice.

Certaines fluorescences de vapeurs (vapeur d'iode par exemple) présentent, il est vrai, des raies dont la fréquence est fonction de la fréquence excitatrice. Mais le phénomène est encore nettement différent : ces raies sont nombreuses et forment des séries ; elles sont toujours comprises dans un intervalle spectral limité ; enfin le phénomène n'existe que si la fréquence excitatrice fait aussi partie d'un domaine spectral limité. Dans la vapeur d'iode la fréquence N_0 ne doit pas dépasser 2.000 ondes au millimètre.

L'effet Compton est aussi un effet secondaire de la diffusion.

Il n'a été observé que dans le domaine des rayons X : à côté de la raie de diffusion normale de même fréquence N_0 que la radiation excitatrice, on observe une raie d'intensité plus faible, produite par le milieu diffuseur et de fréquence diminuée $N_0 - dn$. Mais la fréquence dn ne dépend pas du milieu diffusant ; l'écart correspondant $d\lambda$ est très faible, au maximum de $0,04 \text{ \AA}$; il est déterminé par l'élément universel de la constitution de la matière, l'électron ; il n'y a pas de raie de fréquence augmentée.

Malgré leurs profondes différences, l'effet Compton et l'effet Raman ont ceci de commun : d'être des phénomènes généraux de la matière et de présenter une asymétrie, asymétrie complète dans l'effet Compton, limitée aux intensités dans l'effet Raman. Ils soulèvent l'un et l'autre une difficulté théorique sur laquelle nous aurons à revenir.

Le phénomène qui se rapproche le plus de l'effet Raman est celui des battements. Un résonateur émet une vibration forcée de fréquence N_0 et d'amplitude A ; A est une fonction des constantes du résonateur. Imaginons ce résonateur animé en outre d'un mouvement vibratoire propre de fréquence n , l'amplitude A sera une fonction de n . Supposons-la de forme

$$A = A_0 + A_1 \sin 2 \pi n t$$

la superposition de ces deux mouvements donne :

une vibration de fréquence N_0 ,

deux vibrations de fréquence $N_0 + n$, $N_0 - n$ d'intensités égales.

De semblables phénomènes s'observent fréquemment en acoustique. Existents-ils en optique ? Quoique cette question ait attiré l'attention de bien des physiciens, des battements optiques ont été très rarement observés ⁽¹⁾.

(1) Franges mobiles observées dans l'interféromètre de Michelson (Wood, *Optique Physique*, traduction française, t. I, p. 168). Expérience de Righi (*Journal de Physique*, t. II, 1883, p. 437).

M. Cotton ⁽¹⁾ a étudié théoriquement divers procédés de production de battements optiques ; l'un des plus simples consiste à produire des variations très rapides d'intensité, en faisant agir sur un tube à décharge un courant de très haute fréquence.

M. Cabannes, puis M. Rocard, avaient aussi envisagé la possibilité d'obtenir des battements dans la diffusion moléculaire, c'est-à-dire la formation de satellites par interférence entre la vibration excitatrice et les vibrations propres des molécules. Mais l'équipement spectroscopique du laboratoire ne permit pas alors de réaliser l'expérience.

Aujourd'hui les expériences effectuées sur ce sujet permettent d'affirmer que les vibrations moléculaires ne produisent pas de battements. Le seul effet secondaire de la diffusion moléculaire est l'effet Raman, tel que nous l'avons décrit.

Le faible rapport observé entre l'intensité d'une raie positive et l'intensité de la raie négative correspondante empêche de considérer ce nouvel effet comme un phénomène de battement optique.

* .

Les considérations précédentes nous amènent à envisager les difficultés théoriques soulevées par l'effet Raman. L'hypothèse des battements écartés, il ne semble pas que la théorie électro-magnétique classique puisse rendre compte du phénomène observé.

La théorie des quanta de lumière, proposée par Einstein pour expliquer l'effet photo-électrique, permet au contraire de concevoir un mécanisme simple, comparable à celui de l'effet Compton. Il a été indiqué dans des publications indépendantes et presque simultanées par M. Raman ⁽²⁾ et M. Cabannes ⁽³⁾.

⁽¹⁾ *Radium*, t. VIII (1911), p. 409 et t. IX (1912) p. 19.

⁽²⁾ C. V. RAMAN et K. S. KRISHNAN, A new class of spectra ..., *Ind. Jour. of phys.*, 2 (1928), p. 1, 399, 419.

⁽³⁾ CABANNES, Lois expérimentales..., *C. R.*, 186 (1928), p. 1714.

Un quantum de lumière ou photon $ch N_0$ ⁽¹⁾, rencontrant une molécule, lui cède l'énergie $ch n_j$, alors que le reliquat $ch(N_0 - n_j)$ est réémis sous forme de lumière, l'énergie $ch n_j$ produisant une modification énergétique de la molécule, liée à l'une de ses fréquences d'absorption.

M. Raman indique de plus un processus analogue pour l'émission des raies positives.

Toutes les molécules ne sont pas à l'état neutre. Il en existe une certaine proportion possédant des états énergétiques supérieurs, les excès d'énergie étant $ch n_1, ch n_2, \dots, ch n_j$. Un photon, rencontrant une molécule présentant un excès d'énergie $ch n_j$, prend à la molécule l'énergie $ch n_j$, et la somme $ch(N_0 + n_j)$ est réémise sous forme de lumière.

Il est évident que toutes les molécules ne participent pas au phénomène. Soit P la proportion de molécules absorbant le quantum $ch n_j$, l'intensité de la raie négative sera proportionnelle à $P\Sigma$, Σ étant le nombre total des molécules.

Le milieu possède en outre σ molécules possédant l'excès d'énergie $ch n_j$; supposons que la proportion de molécules cédant le quantum $ch n_j$ soit encore P , l'intensité de la raie positive sera proportionnelle à $P\sigma$.

Le rapport r entre l'intensité de la raie positive et l'intensité de la raie négative de même fréquence sera $r = \frac{P\sigma}{P\Sigma}$. Or le rapport $\frac{\sigma}{\Sigma}$ est donné par la formule de Boltzmann; on a donc

$$r = e^{-\frac{ch n_j}{KT}} \text{ (en unités CGS).}$$

(1) L'énergie W d'un photon est $W = h\nu$. Si au lieu de la fréquence, nous introduisons les nombres d'ondes N (inverses des longueurs d'onde), l'expression de W devient $W = ch N$ (c vitesse de la lumière) en unités C. G. S. Dans ce système les nombres d'ondes sont comptés au cent; nous avons adopté exceptionnellement cette unité dans ce court exposé théorique.

Cette formule donnée par M. Raman est bien vérifiée, en première approximation, par l'expérience.

Le mécanisme théorique précédent est tout à fait comparable à celui de l'effet Compton.

Le quantum hN_0 cède en effet à l'électron l'énergie cinétique hdn ; le reliquat $h(N_0 - dn)$ est réémis sous forme de rayonnement électromagnétique.

Dans ces deux effets l'interprétation la plus simple est basée sur l'hypothèse des quanta de lumière.

Ce fait est une des particularités remarquables de l'effet Raman. Il nous entraîne, en effet, à introduire cette théorie corpusculaire dans le domaine de l'optique proprement dite, celle des radiations visibles, et dans l'explication d'un phénomène, la diffusion moléculaire, qui paraissait jusqu'ici relever uniquement de la théorie des ondes électromagnétiques.

Nous sommes donc en présence de cette anomalie : un phénomène d'optique (étendue aux rayons X), la réémission du rayonnement par la matière, dont l'effet principal (diffusion) est interprété par la théorie ondulatoire classique, tandis que les effets secondaires (Compton et Raman) le sont par la théorie corpusculaire des quanta de lumière ⁽¹⁾.

Le problème théorique dépasse d'ailleurs le cadre du rayonnement électromagnétique ; depuis peu, on a découvert au faisceau cathodique une propriétés d'un caractère nettement ondulatoire (sa diffraction par les cristaux) alors que ses propriétés anciennement connues lui avaient fait attribuer une constitution corpusculaire.

Il n'y a pas lieu, dans ces conditions, de rechercher la théorie particulière de l'effet Raman : elle ne peut être qu'une application d'une théorie nouvelle du rayonnement et de l'émission cathodique, qui parviendra à interpréter à la fois

⁽¹⁾ Ces considérations, relatives à la diffusion des rayons X, sont développées dans l'ouvrage de MM. Louis et Maurice de BROGLIE : Introduction à l'étude des rayons X et des rayons γ .

leurs manifestations ondulatoires et leurs manifestations corpusculaires.

Ces particularités ont d'ailleurs attiré déjà l'attention des théoriciens. Les essais de « nouvelle mécanique », commencés avec la « mécanique ondulatoire » se proposent en particulier de résoudre ce problème. Ils permettent d'espérer une solution prochaine.

Dans la genèse de ces nouvelles théories, l'effet Raman pourra jouer un rôle de contrôle important : il est facile à produire, fournit une grande variété de fréquences, et se prête mieux que tout autre à des mesures d'intensité.

..

L'effet Raman peut également être envisagé au point de vue physico-chimique ; son intérêt n'est pas moindre. Les spectres Raman des corps purs sont en effet des constantes physiques caractéristiques de leur édifice moléculaire ; d'après le mécanisme théorique que nous avons donné, les fréquences caractéristiques que l'on obtient ainsi, sont des fréquences d'absorption de la molécule. Il convient tout d'abord de savoir si les fréquences obtenues par effet Raman, constituent des données nouvelles, ou si elles confirment seulement les résultats déjà connus sur ce sujet.

Les méthodes déjà utilisées pour obtenir les fréquences moléculaires sont : l'étude des spectres de bandes et l'étude du spectre d'absorption infra-rouge.

Le premier procédé, très précis, donne des résultats intéressants mais incomplets ; il est compliqué.

Le second, au contraire, prétend donner la totalité des fréquences moléculaires ; il est donc le plus intéressant. La comparaison des spectres d'absorption infra-rouge des corps à leur spectre Raman sera discutée ultérieurement. Nous pouvons cependant donner déjà une impression d'ensemble.

Il semble bien qu'il y ait identité entre les principales fré-

quences d'absorption infra-rouge et les fréquences caractéristiques des liquides obtenues par effet Raman. Mais cette comparaison n'est pas toujours possible, car les régions étudiées par ces deux procédés ne coïncident pas exactement.

Les spectres infra-rouges sont bien connus dans l'intervalle $1\ \mu$ à $14\ \mu$, (en fréquences 1.000 à 70 ondes au millimètre).

Les spectres Raman donnent des raies comprises entre les fréquences 350 et 10 ondes au millimètre (en longueur d'onde $2,9\ \mu$ à $100\ \mu$). La partie commune est de $2,9\ \mu$ à $14\ \mu$, soit de 350 à 70 ondes au millimètre.

La plupart des composés hydrogénés, composés organiques en particulier, présentent dans cet intervalle leurs vibrations principales. Dans ce cas la coïncidence s'observe bien, en première approximation au moins les spectres Raman étant généralement plus détaillés et plus nets.

Les composés non hydrogénés présentent par contre des vibrations de plus basse fréquence. Le phénomène principal est compris alors dans l'intervalle de fréquences 100 à 10 ondes au millimètre, soit de $10\ \mu$ à $100\ \mu$, intervalle infra-rouge trop peu connu pour permettre une comparaison systématique.

Les spectres Raman de ces composés présentent donc d'autant plus d'intérêt, qu'ils donnent les vibrations principales qui sortent du domaine bien étudié de l'infra-rouge.

Enfin des anomalies ont été observées dans les cristaux.

Ainsi l'effet Raman confirme la plupart des résultats déjà obtenus sur les vibrations moléculaires, mais avec plus de précision et de détails. Il permet surtout d'explorer un domaine spectral, celui des grandes longueurs d'onde infra-rouge, mal connu jusqu'ici, et qui comporte le phénomène vibratoire principal donné par les composés d'atomes lourds. Sa contribution à l'étude de la constitution moléculaire, déjà l'objet de bien des recherches, pourra être des plus importantes.

Une application pratique peut également être envisagée :

c'est l'identification des composés par leur spectre Raman. Les schémas de spectres joints à cette publication montrent les ressources de cette technique. Elle peut rendre de précieux services dans bien des cas, par exemple l'étude des composés de constitution mal connue. Cependant elle comporte certaines précautions, — l'élimination de la fluorescence en particulier, — qui pour l'instant rendent difficile son emploi dans l'analyse usuelle.

..

Ainsi, l'effet Raman, tant par sa contribution aux théories physiques de la propagation de la lumière, que par la facilité et l'abondance des résultats qu'il fournit à la physico-chimie, justifie bien l'intérêt qu'a suscité sa découverte.

Alors que la première publication de M. Raman ⁽¹⁾ n'a été connue en Europe qu'en avril 1928, plusieurs laboratoires sont déjà engagés dans cette voie, et le nombre des publications relatives à ce sujet est déjà d'une trentaine. Il en résulte que des propriétés importantes ont été découvertes simultanément par divers chercheurs.

C'est ainsi que la loi fondamentale du phénomène, relative à la différence de fréquence entre la radiation excitatrice et les radiations secondaires, a été communiquée par MM. Cabannes et Daure ⁽²⁾, le 30 mai 1928 à l'Académie des Sciences. Elle était également contenue dans la deuxième publication de MM. Raman et Krishnan ⁽³⁾ datée du 5 juin 1928 à Calcutta, publication qui indiquait en outre l'existence des raies positives qui nous avaient échappé.

Peu après MM. Landsberg et Mandelstam ⁽⁴⁾ de Moscou

(1) C. V. RAMAN, A new Radiation, *Ind. Jour. of Phys.*, 2 (1928) pp. 1 à 12.

(2) CABANNES et DAURE, Analyse spectroscopique de la lumière diffusée... *C. R.*, 186 (1928), p. 1533.

(3) C. V. RAMAN et K. S. KRISHNAN. A new class. of spectra..., *Ind. Jour. of Phys.*, 2 (1928), pp. 399 à 419.

(4) G. LANDSBERG et L. MANDELSTAM. Sur des faits nouveaux relatifs à la diffusion de la lumière, *C. R.*, 187 (1928), p. 109.

adressèrent également une communication à l'Académie des Sciences signalant qu'ils avaient découvert de leur côté le phénomène dans le quartz.

Malgré ces efforts le sujet est loin d'être épuisé. D'autres chercheurs, les chimistes en particulier, ne tarderont pas à employer ce nouveau moyen d'investigation des propriétés moléculaires.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES PERSONNELLES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

But de mes recherches.

La lecture de la première publication de M. Raman m'a engagé à vérifier l'existence du phénomène décrit. J'ai obtenu facilement les spectres Raman du benzène, de l'éther, et j'ai pu établir, sur les raies négatives, l'existence d'une différence constante entre la fréquence excitatrice et la fréquence d'une raie secondaire, différence déjà désignée par fréquence caractéristique.

J'ai cherché ensuite par l'étude des spectres des mélanges et des solutions à m'assurer que le spectre Raman était bien une propriété moléculaire.

Ce résultat atteint, j'ai cherché à relier les particularités du spectre Raman à la constitution moléculaire définie par leur formule chimique. C'est à ce point de vue que j'ai envisagé d'abord quelques séries organiques : carbures benzéniques, alcools, acétates ; puis des molécules plus simples : chlorures des éléments des 5^e et 6^e colonnes de la classification périodique. Les spectres de ces composés présentant des analogies spectrales remarquables, j'ai cherché à les comparer à ceux des composés hydrogénés de même constitution moléculaire (NH^3 et CH^4). Ne disposant pas d'un outillage approprié aux gaz, je les ai étudiés liquéfiés à la pression

normale. J'ai complété cette étude par celle de quelques autres gaz liquéfiés intéressants.

J'ai cherché aussi à contribuer à la théorie physique de l'effet Raman par quelques mesures photométriques :

comparaison des intensités des raies symétriques de même excitation ;

variation, avec la fréquence excitatrice, de l'intensité d'une raie Raman de fréquence caractéristique donnée ;

comparaison des intensités de quelques raies Raman à celle de la raie de diffusion normale.

CHAPITRE PREMIER

Obtention de l'effet Raman.

Méthode générale.

1. **Mode d'éclairement.** — Le dispositif expérimental nécessaire pour obtenir l'effet Raman, ne diffère pas de ceux que l'on utilise pour l'étude de la diffusion moléculaire et de la fluorescence.

Dans tous ces phénomènes de réémission, on observe, perpendiculairement au faisceau incident, un milieu matériel éclairé.

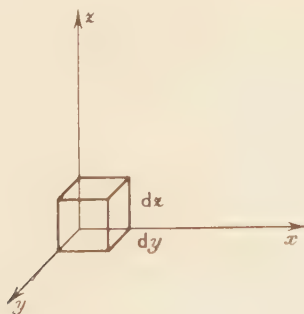


Fig. 1.

Un milieu matériel étant éclairé suivant ox et observé suivant oy (fig. 1), dans la diffusion et la fluorescence, la brillance suivant oy d'un élément de volume dv est proportionnelle à l'éclairement de la surface dy , dz et à la profondeur dy du volume éclairé :

$$e = KE dy$$

Il en est encore de même, selon toute vraisemblance, pour l'effet Raman.

La constante K étant très petite, il y a lieu de chercher par conséquent :

1° à produire un éclaircissement E intense,

2° à donner à la région éclairée la plus grande profondeur dy possible.

Enfin l'étude de l'effet Raman exige l'emploi d'une lumière incidente monochromatique, ou comportant un petit nombre de radiations monochromatiques, ce qui détermine le choix de la source : la lampe à vapeur de mercure, en quartz de préférence.

Ces lampes sont de deux types :

1° les lampes à grande intensité, constituées par un tube long de 10 cm. environ,

2° les lampes à vif éclat, présentant un tube très court, donnant une surface éclairante de l'ordre du millimètre, sensiblement plus brillantes que les précédentes, mais d'une intensité lumineuse moindre.

Si l'on dispose d'assez de matière pour tolérer une profondeur d'éclaircissement de l'ordre du centimètre, les premières donnent de meilleurs résultats et ont seules été utilisées à ce jour. Si cependant on était conduit à étudier de très petits volumes (cristaux de l'ordre du millimètre), les deuxièmes seraient probablement préférables.

Envisageons seulement le premier cas. La source est une colonne lumineuse d'un diamètre de $1/2$ cm. environ et de longueur de 1 dm. environ. Il convient de projeter dans le milieu à étudier des rayons formant l'angle solide le plus grand possible. Le montage idéal serait réalisé par l'emploi de deux miroirs cylindriques à section elliptique, les droites F_1F_2 (lieu des foyers) étant occupées respectivement par la lampe et le tube à observation.

Ce dernier étant long, l'observation se fera en bout (fig. 2).

Ce procédé n'a pas été utilisé tel qu'il est décrit ; cependant M. Wood ⁽¹⁾ emploie un montage qui s'en rapproche, utilisant un miroir réflecteur cylindrique.

A défaut de miroir réflecteur, on peut utiliser de grandes lentilles condensatrices (Raman) ⁽²⁾. Le corps étudié est, dans les deux cas, enfermé dans un tube cylindrique de quelques centimètres de diamètre et de 10 à 20 cm. de profondeur, fermé en avant par une surface plane.

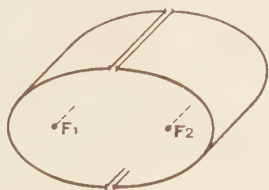


Fig. 2

On obtient ainsi, par un *éclairage profond*, une brillance assez considérable pour observer les raies Raman au spectroscope. M. Raman utilise des spectrographes assez peu lumineux. M. Wood a récemment étudié les raies Raman par un réseau ⁽³⁾.

Ces montages à éclairage profond sont ceux qui donnent le plus de lumière. Ils sont à recommander chaque fois que l'on voudra faire des recherches prolongées sur un corps déterminé, mais ils présentent l'inconvénient très grave de nécessiter une grande quantité de produits. Les tubes laboratoires ont de 100 à 700 cm³ ; les purifications néces-

⁽¹⁾ WOOD. The Raman Spectra of Scattered Radiation. *Phil. Mag.*, 6 (1928), p. 729-734.

⁽²⁾ C. V. RAMAN. A new Radiation. *Ind. Jour. of Phys.*, 2 (1928), p. 1-12.

C. V. RAMAN et K. S. KRISHAN. A new class of spectra. *Ind. Jour. of Phys.*, 2 (1928), p. 399-419.

⁽³⁾ WOOD, Note on Raman Lines, ..., *Phil. Mag.*, 6 (1928), p. 1282-1283.

saires obligent donc à partir d'une quantité de matière de l'ordre du kilogramme.

L'emploi d'une quantité de matière aussi grande est très gênant, lorsqu'on se propose de former le spectre d'un composé non usuel, ou que l'on poursuit des travaux à haute ou basse température.

C'est pourquoi, tout en conservant le principe de l'éclairage profond et de l'observation en bout, j'ai pratiquement diminué de beaucoup les dimensions du tube à observation, sacrifiant ainsi en partie la luminosité. Grâce à l'emploi d'un spectrographe lumineux, j'ai pu étudier les gaz liquéfiés avec des poses de 3 heures, dans un récipient de 5 cm³. Il serait donc possible, en prolongeant la pose, d'opérer sur 1 cm³ de produit.

L'observation de l'effet Raman comporte deux précautions principales :

- 1^o élimination suffisante de la lumière parasite;
- 2^o suppression de toute trace de fluorescence dans le milieu étudié.

2. **Elimination de la lumière parasite.** — A priori, la lumière parasite ne crée aucune gêne pour la spectroscopie de l'effet Raman. En effet, la source de lumière étant monochromatique, la lumière parasite renforce sur le cliché la raie de diffusion normale, sans impressionner les régions de la plaque où se forment les raies Raman, constituées par des longueurs d'onde différentes. Cependant, l'effet Raman étant faible, on risque, si l'on ne prend aucune précaution, de voir tout le cliché avant qu'il ait été impressionné par les radiations cherchées. Il n'en est pas moins certain que des précautions très sommaires suffisent : il convient d'éclairer le tube dans sa partie moyenne seulement, de lui donner une largeur de 1/4 ou du 1/5 de sa longueur, de courber et de noircir le fond, enfin de placer les petits tubes dans un bain d'indice de réfraction convenable. Les particules solides en

suspension, si gênantes dans l'étude de la diffusion, le sont beaucoup moins ici ; on doit cependant chercher à les éviter.

J'ai obtenu des spectres Raman dans des conditions où la lumière parasite était peut-être cent fois plus grande que la diffusion. On peut craindre, dans des conditions aussi défavorables, un halo autour des raies de diffusion normale ; il est alors avantageux de placer un petit écran noir au voisinage de la plaque, escamotant la longueur d'onde ainsi surexposée. Les porte-châssis de la plupart des spectrographes se prêtent bien à cette manœuvre.

3. Elimination de la fluorescence. — La lumière parasite est une incommodité et non un obstacle. Il n'en est pas de même de la fluorescence qui peut interdire tout repérage.

Un fait bien connu de tous les spécialistes de la diffusion moléculaire est qu'un liquide, souvent même acheté pur ⁽¹⁾ ou préparé par les méthodes usuelles, présente une légère fluorescence, d'origine d'ailleurs inconnue. Cette fluorescence donne un voile de tout le cliché, qui permet d'observer parfois les raies Raman les plus fortes, mais qui couvre toujours les raies faibles et les bandes.

On peut réduire ce voile dans bien des cas, en travaillant avec une fente très fine, ce qui favorise le contraste des raies sur le fond continu. On peut aussi limiter l'éclairement à la radiation excitatrice nécessaire, en supprimant par un filtre les radiations de plus courte longueur d'onde. Ainsi l'emploi d'une cuve de quinine sur le faisceau excitateur laisse passer seulement la radiation $4\,358\text{ \AA}$ et rejette la fluorescence au-delà de $4\,500\text{ \AA}$. Peut-être y aurait-il avantage à utiliser l'excitation par la radiation $5\,460\text{ \AA}$, que l'on sépare aisément,

(1) MM. PRINGSHEIM et ROSEN (*Zeit. fur Phys.*, 50, 1928, pp. 741-755) qui ont utilisé les produits Kahlbaum sans purification spéciale, ne signalent pas cette difficulté ; les produits scellés de cette maison que j'ai eu l'occasion d'employer, sont bien exempts de fluorescence.

par le chromate, des radiations de plus courte longueur d'onde. Je n'ai pas essayé ce dernier procédé.

La fluorescence est donc un obstacle considérable, parfois insurmontable, dans l'étude des mélanges ou des solutions aqueuses des solides.

Dans l'étude des corps purs faciles à vaporiser, un procédé très sûr est la distillation par refroidissement du corps dans un appareil en verre scellé. Voici comment on opère.

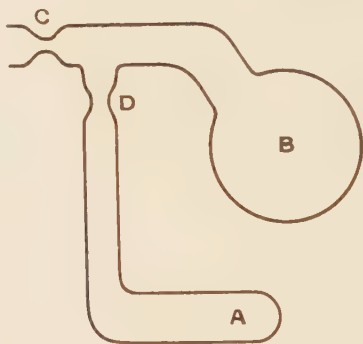


Fig. 3.

Le tube à observation A est soudé sur le col d'un ballon B, dans lequel on introduit le liquide à étudier, préalablement purifié par distillation ordinaire (fig. 3); on chasse de l'appareil par ébullition aidée au besoin par le vide *tous les gaz* autres que la vapeur du corps à étudier; on ferme l'étranglement C, en mettant A dans un réfrigérant, les vapeurs se condensent assez vite; on reverse en B plusieurs fois pour nettoyer le verre de A et on remplit A par une dernière distillation.

L'expérience montre qu'un liquide ainsi obtenu est extrêmement pur et exempt de toute fluorescence. J'ai utilisé ce procédé d'une manière systématique et avec un invariable succès. Il est à noter que l'on élimine en même temps toute particule solide pouvant produire de la lumière parasite. Cette

méthode imaginée par M. Martin pour l'étude de la diffusion des fluides, est bien connue des spécialistes de ce sujet ; peut-être gagnerait-elle à être vulgarisée.

On peut conserver l'appareil tel qu'il est dessiné, ou placer en D un étranglement supplémentaire, permettant d'isoler le tube laboratoire après la dernière distillation. L'étranglement D ralentit les distillations, mais l'appareil terminé est moins encombrant. L'ensemble des opérations de distillation dure une demi-journée.

En résumé, sauf cas exceptionnel, il faut se rapprocher des conditions d'éclairement profond, en adoptant un tube à observation approprié aux recherches que l'on poursuit.

Pour la simple détermination du spectre Raman, un tube de quelques centimètres cubes suffit.

Pour des études spéciales, comportant plus de lumière et une meilleure élimination de la lumière parasite, un tube d'une centaine de centimètres cubes doit être envisagé.

Dans tous les cas, une purification très soignée du corps est nécessaire.

La description de mes montages personnels précisera les points que je n'ai pas traités dans ces considérations générales.

Application

4. Description des montages utilisés. — Le schéma de mon montage pour l'obtention de l'effet Raman est indiqué sur la figure n° 4.

Source de lumière : lampe à vapeur de mercure en quartz (modèle Gallois à basculage), fonctionnant avec rhéostat sous 110 volts continu (tension aux bornes variant de 70 à 85 volts, intensité 2,5 A) ; après allumage, la lampe est maintenue horizontale.

Projection dans le milieu à étudier par un système de lentilles de verre bien transparent (de préférence verre Uviol pour permettre dans certains cas l'excitation par le groupe $3.650 \text{ \AA}$). On obtient ainsi une image $S'T'$ légèrement réduite de la source ST .

Tubes à observation : sur le schéma donné est figuré un tube type I, en pyrex, cylindrique, de grandes dimensions

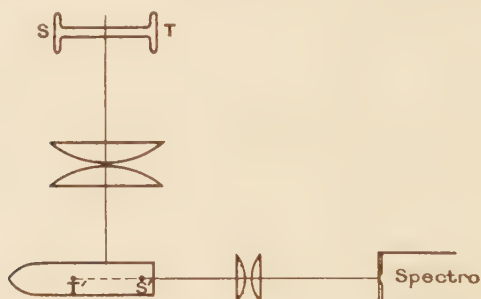


Fig. 4.

(diamètre 6 cm., longueur 20 cm.), ayant son axe en $S'T'$, fermé en avant par une face en pyrex soudée, coudée et noircie à l'arrière (fig. 5).

Ces tubes ont été remplacés dans la suite par des tubes de verre (radiox ou pyrex) type II, coudés à l'arrière, dont la face avant était soufflée sans bulle. Grâce à l'immersion du tube dans un liquide d'indice convenable, l'effet de dioptre est supprimé ; les dimensions de ces tubes étaient : 1 cm.5 de diamètre, 7 cm. de long (fig. 5).

Ces tubes sont faciles à réaliser par qui a quelque pratique du travail du verre ; pour faire une bonne face soufflée, il vaut mieux ne pas étirer le verre suivant l'axe, mais latéralement, de manière à former la goutte sur le bord.

J'ai étudié, à l'occasion, des liquides jusqu'à une température de 120° . Le liquide d'immersion a été l'huile de paraffine chauffée par une résistance électrique.

L'étude des gaz liquéfiés a été effectuée grâce à un vase Dewar, non argenté, de pyrex, de 25 cm. de haut, et 8 cm. de diamètre, contenant le réfrigérant. Dans ce Dewar était plongé le tube à observation de 5 cm³ de capacité (diamètre 1 cm., longueur 6 cm.), toujours horizontal et traversé par le faisceau de lumière condensée comme précédemment. Il n'y a plus, à proprement parler, d'image de la lampe, mais il

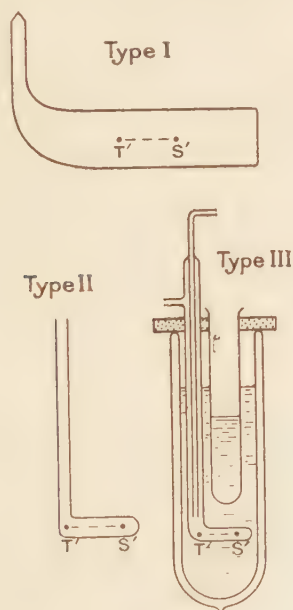


Fig. 5.

existe une région d'aplatissement du faisceau, lieu des focales horizontales, que l'on fait coïncider avec l'axe horizontal du tube (fig. 5).

Le réfrigérant a été :

pour le méthane, l'oxygène liquide commercial ;

pour les liquides bouillant entre -105°C et -70°C , l'alcool ordinaire refroidi par de l'oxygène liquide contenu dans un tube auxiliaire ;

Pour les liquides bouillant au-dessus de -70°C , l'alcool ordinaire refroidi par le mélange neige carbonique acétone.

Une difficulté à signaler dans l'emploi de l'oxygène liquide comme liquide d'immersion (cas du méthane), a été la condensation sur le tube à observation d'un dépôt solide blanc : eau ou anhydrique carbonique probablement dissous dans l'oxygène liquide. Je n'ai réussi à m'en débarrasser qu'en plaçant au-dessous une épaisseur de coton de verre qui favorisait l'ébullition ; les bulles et les mouvements liquides qui en résultaient assuraient le nettoyage du tube.

Je n'ai pas rencontré cette difficulté avec l'alcool, qui est resté très propre et très transparent jusqu'à sa température de solidification.

L'élimination de la lumière parasite a été réalisée dans tous les cas d'immersion, par un ruban noir enroulé sur l'arrière du tube. Malgré cette précaution, dans les opérations faites à basse température, cette élimination n'a jamais été complète, car les deux parois du Dewar était légèrement luminescentes.

Les liquides étudiés n'ont pas été préparés au laboratoire, mais simplement purifiés par la méthode de distillation en vase scellé décrite précédemment.

Les gaz liquéfiés ont au contraire été préparés sur place, ou au laboratoire de chimie de la Faculté des sciences. Les méthodes de préparation et purification sont classiques ; il n'y a pas lieu de les décrire. Les quantités nécessaires étaient chaque fois de 10 à 12 litres de gaz pris dans les conditions de pression et de température normales.

Les gaz insolubles dans l'eau, étaient enfermés dans des barils de verre munis de deux robinets ; au moment de liquéfier, le gaz était déplacé par pression d'eau, desséché et dirigé dans le tube à observation refroidi lui-même, dans les conditions précédemment indiquées.

Les gaz solubles étaient au contraire liquéfiés dès leur préparation.

CHAPITRE II

Méthode spectroscopique.

5. Spectrographie. — J'ai utilisé, dans l'étude de l'effet Raman, un spectrographe très lumineux que j'avais fait construire pour l'analyse de la fluorescence de la vapeur de brome (fig. 6).

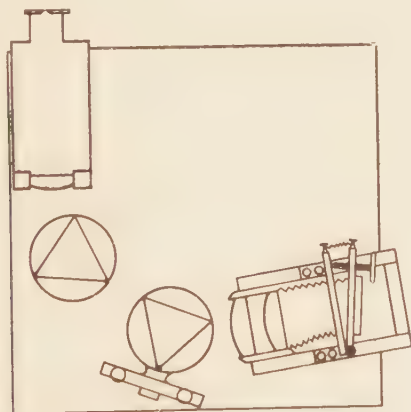


Fig. 6.

A. MÉCANIQUE. — La partie mécanique, réalisée par M. Bouty, se compose d'une plate-forme de fonte de 60 cm. de côté, sur laquelle reposent la chambre photographique, les deux porte-prisme, le collimateur.

Le collimateur est vissé. Les autres pièces reposent seulement sur la plate-forme; elles sont bloquées, après réglage, par des barres métalliques, vissées à la plate-forme,

et appuyant, soit sur des parties planes, soit sur des oreilles ménagées à cet effet.

Appareil photographique. — Il est constitué par une plate-forme sur laquelle est vissé un cadre vertical. Le porte-châssis est lié à ce cadre d'un côté par un axe vertical, de l'autre, par la pointe d'une vis appuyée par deux ressorts, de façon à permettre l'inclinaison de la plaque.

Un châssis simple de précision, entièrement métallique, s'adapte facilement au porte-châssis. Il s'ouvre par l'arrière, pour permettre la mise au point.

Le porte-objectif peut glisser sur la plate-forme de l'appareil photographique.

Collimateur. — Un tube large tapissé de velours noir porte la fente. Celle-ci est susceptible de mouvements de translation et de rotation.

Fente. — A ouverture dissymétrique, réglable par vis micrométrique divisée.

B. OPTIQUE. — Ce spectrographe a été spécialement établi au point de vue optique pour l'étude du spectre visible, particulièrement du jaune-vert (fluorescence du brome).

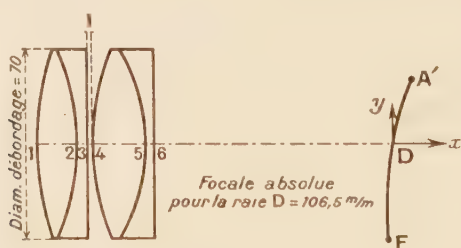


Fig. 7.

L'objectif du collimateur a été taillé par MM. Jobin et Yvon. Il en est de même du système dispersif, qui comprend deux prismes à 60° en flint extradense. Les faces des prismes ont des dimensions de 100 mm. de côté sur 55 mm. de hauteur.

L'objectif photographique à 106 mm. de distance focale et une ouverture relative $f/1,8$. Il a été réalisé par la Société Générale d'Optique (Anciens Etablissements Huet).

L'objectif comprend deux lentilles sensiblement achromatiques, et a été spécialement calculé par M. Cojan, ingénieur de cette Société, pour être associé au système dispersif du spectrographe. L'inclinaison de la plaque photographique est faible.

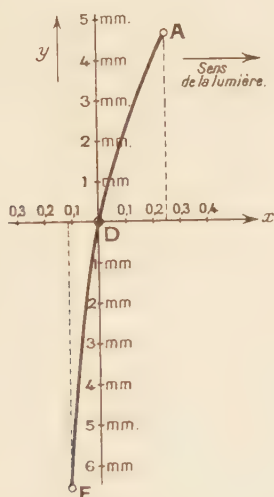


Fig. 8.	{	Raie A'	$x = 86,04 \text{ mm.}$
			$y = 4,85 \text{ mm.}$
		Raie D	$x = 85,80 \text{ mm.}$
			$y = 0,00 \text{ mm.}$
		Raie F	$x = 85,68 \text{ mm.}$
			$y = -6,49 \text{ mm.}$

La dispersion linéaire est de :

$$\begin{array}{ccc} 54 \text{ Å} & \text{au mm. vers} & 4358 \text{ Å} \\ 150 \text{ Å} & \text{—} & 5460 \text{ Å.} \end{array}$$

Les résultats du calcul sont indiqués à la figure 8. Les abscisses x sont comptées à partir du sommet 6 de la dernière face de l'objectif (voir fig. 7) ; le faisceau, dispersé par le prisme, est parallèle à l'axe de l'objectif pour la raie D.

L'objectif est dédoublable, en ce sens qu'on peut utiliser le premier élément de l'objectif seul.

Ce demi-objectif a une distance focale de 230, 6 mm. pour la raie D. Il travaille à $f/3$ environ.

C'est avec ce dispositif que j'ai obtenu tous mes clichés. La luminosité étant suffisante, j'ai préféré en effet utiliser l'objectif dédoublé, qui me donnait un champ de bonne mise au point plus grand. Quoique l'optique ait été spécialement étudiée pour le vert-jaune, j'ai obtenu ainsi des mises au point suffisantes dans l'intervalle 4 100-5 100.

La dispersion linéaire est ainsi :

20 Å	au mm. vers	4 100 Å,
32	—	4 400 Å,
55	—	4 900 Å.

Ce spectrographe est certainement supérieur, tant pour la luminosité que pour le pouvoir séparateur, à ceux qui ont été utilisés par la plupart des auteurs, M. Wood excepté. J'ai pu, grâce à sa luminosité, travailler sur de petites quantités de produits et utiliser une fente assez fine pour obtenir tous les détails que peut donner l'effet Raman.

6. Repérage des clichés. — La source de lumière, lampe à vapeur de mercure en quartz, n'est pas monochromatique. Elle comporte des raies fortes excitatrices et des raies faibles, qui, diffusées par le milieu, donnent souvent des raies de même intensité que les raies Raman excitées par les raies fortes. Il importe donc de les connaître pour éviter toute confusion.

L'intervalle spectral observé 4 080-5 100 Å est très favorable à cet égard. Si l'on excepte la raie 4 358 Å et ses satel-

lites faciles à distinguer, on trouve seulement les raies faibles :

$$4\,109 \quad 4\,145 \quad 4\,313^{(1)} \quad 4\,916 \quad 4\,959\text{Å}.$$

D'autres raies apparaissent souvent entre $4\,916$ et $5\,100\text{Å}$, mais cette région est peu favorable.

L'intervalle le plus souvent utilisé, $4\,080$ - $4\,800\text{Å}$, ne comporte donc que trois raies faibles ; tout autre raie est due à l'effet Raman.

La détermination des longueurs d'onde des raies Raman a été obtenue par comparaison avec l'arc au fer, d'après les cartes données par MM. Ch. Fabry et H. Buisson, dont la précision suffit généralement, étant donnée la largeur des raies observées.

Les spectres à étudier étaient encadrés de deux spectres d'arc au fer de durée de pose différente ⁽²⁾ disposition obtenue sans déplacer le châssis photographique, par le jeu d'un volet à trois ouvertures placé devant la fente.

La mesure des longueurs d'onde des raies Raman, à partir de celles du fer, était effectuée au moyen de la machine à repérer les spectrogrammes de Baudouin.

La dispersion de mon appareil est de 20 à 50Å . Dans ces conditions, en faisant des pointés sur des raies non surexposées, on peut atteindre la précision du $1/10\text{Å}$; mais dans la plupart des cas cette précision n'est pas atteinte, car les raies Raman sont assez larges. On observe le plus souvent une bande couvrant quelques angströms, dont il faut pointer le maximum ; dans ce cas, il n'y pas lieu d'espérer une précision dépassant l'Å.

(¹) Indiquée dans le Kayser comme raie donnée par le tube de Geissler (Eder et Valenta).

(²) Cette précaution est nécessaire si l'on veut utiliser toutes les raies du fer : les raies faibles apparaissent ainsi sur le cliché surexposé et les raies fortes, trop larges sur le cliché surexposé, ont la finesse nécessaire sur l'autre.

7. **Détermination des fréquences caractéristiques. Précision des résultats.** — Les longueurs d'onde des raies Raman mesurées, les fréquences caractéristiques s'obtiendront en retranchant leurs fréquences propres de celles de leurs raies excitatrices

$$n_j = N_0 - N_j$$

Il faut donc déterminer parmi les raies fortes de l'arc au mercure la raie excitatrice de chaque raie Raman. Les raies Raman observées dans l'intervalle $4\,080 - 5\,100 \text{ \AA}$ peuvent être excitées parfois par : $3\,650,14 - 3\,654,83 - 3\,662,88 - 3\,662,27 \text{ \AA}$, toujours par $4\,046,55 - 4\,358,34 \text{ \AA}$, et exceptionnellement par $4\,077,84 - 4\,339,3 - 4\,347,5 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾

Souvent la répétition des raies permet par quelques tâtonnements, de lever toute indétermination. Ainsi pour le méthane, j'ai observé six excitations de la fréquence caractéristique $290,8$.

Un seul cliché ne permet pas toujours de déterminer toutes les fréquences. Par exemple, les raies des composés hydrogénés, de fréquences caractéristiques de 100 à 130 ondes au millimètre excitées par la raie $4\,358 \text{ \AA}$, seraient bien visibles entre $4\,550$ et $4\,620 \text{ \AA}$; mais elles peuvent être couvertes par des raies de fréquence caractéristique 280 à 340 et excitées par $4\,046 \text{ \AA}$.

Elles peuvent, d'autre part, si elles sont faibles, ne pas apparaître dans l'excitation par la raie $4\,046 \text{ \AA}$, en raison de la moindre luminosité de mon spectrographe dans la région $4\,200 \text{ \AA}$. Il convient de faire alors un deuxième cliché avec la seule radiation excitatrice $4\,358 \text{ \AA}$, en plaçant une cuve contenant une solution de sulfate acide de quinine sur le faisceau incident; l'excitation obtenue est pratiquement monochromatique. Les raies positives, que pourraient produire

(1) Nombres de MM. Ch. Fabry et H. Buisson.

dans cette région les raies de mercure de plus grande longueur d'onde sont beaucoup trop faibles pour impressionner la plaque.

D'autre part, on ne peut pas se contenter, en général, de la seule excitation par $4358 \text{ \AA}$, dans les composés hydrogénés tout au moins, car les raies de fréquence caractéristique 280 à 340 ondes au millimètre tombent alors dans la région $4900 - 5100 \text{ \AA}$, peu favorable, tant par la faible sensibilité des plaques et la moindre dispersion des prismes que par la présence de nombreuses raies faibles du mercure.

En fait, dans tous les composés hydrogénés, donnant, par leurs fréquences caractéristiques élevées, des chevauchements de spectres Raman, j'ai toujours étudié les deux clichés obtenus, l'un par excitation totale, l'autre par excitation limitée à $4358 \text{ \AA}$.

Les raies excitatrices étant déterminées, la fréquence caractéristique s'obtient aisément par soustraction des fréquences :

$$\nu_j = N_n - N_j$$

La précision obtenue est facile à calculer ; puisque nous obtenons les raies Raman avec la précision de $1 \text{ \AA}$, une longueur d'onde Raman est :

$$\lambda_j = X \pm 0,5$$

Les fréquences propres des raies Raman étant $N_j = \frac{1}{\lambda_j}$,

on a :

$$\frac{\Delta N_j}{N_j} = - \frac{\Delta \lambda_j}{\lambda_j}$$

En évaluant les fréquences en nombres d'ondes au millimètre, le rapport $\frac{N_j}{\lambda_j}$ est voisin de $1/2$ pour les longueurs d'onde

de 4 à 5 000 Å; on a donc : $\Delta N_j = \pm 0,25 < \pm 0,3$; d'où :

$$N_j = Y \pm 0,3$$

expression de N_j en nombre d'ondes au millimètre.

La fréquence caractéristique s'obtient par la relation :

$$n_j = N_0 - N_j :$$

N_0 étant déterminé sans erreur de cet ordre, on a finalement :

$$n_j = Z \pm 0,3.$$

Z est exprimé en nombre d'ondes au millimètre, unité que nous avons invariablement adoptée, comme répondant le mieux à la précision de la plupart des mesures.

CHAPITRE III

Méthode spectrophotométrique.

8. **Méthode générale.** — Les mesures photométriques effectuées comportent la comparaison d'intensités de radiations de longueur d'onde différente. En raison des variations avec la longueur d'onde de la transparence des verres d'optique et de la sensibilité des plaques, les méthodes simples usuelles ne peuvent être appliquées.

Il faut déterminer pour chaque radiation le rapport de son intensité à celle de la région de même longueur d'onde d'un spectre continu, dont la répartition d'énergie est connue. C'est la source de comparaison.

J'ai utilisé comme source de comparaison tantôt le cratère positif d'un arc au charbon, tantôt une lampe à filament de tungstène (1/2 watt, 500 bougies Philips).

Les répartitions d'énergie des spectres de ces deux sources sont, à très peu près, celles du corps noir à des températures convenablement choisies, leur *température de couleur*.

Les températures de couleur adoptées ont été :

3 780.K pour le positif de l'arc (charbon sans mèche) ;

2 980.K pour la lampe à filament ⁽¹⁾

La formule de Planck permet aisément de déterminer la répartition d'énergie $E\lambda$ dans le spectre de la source de comparaison.

Le principe de la méthode est le suivant. On forme sur une même plaque et avec un même temps de pose :

(1) Nombres donnés par M. Fabry dans l'*Introduction générale à la photométrie*.

1° Deux spectres comportant les radiations à mesurer d'intensités I_1, I_2 , de longueurs d'onde λ_1, λ_2 ;

2° Une suite de spectres de la source de comparaison d'intensités décroissantes en progression géométrique, de raison u .

Supposons que, dans la région λ_1 , l'opacité ω_1 d'un des spectres de comparaison soit égale à l'opacité Ω_1 de I_1 ; que, dans la région λ_2 , l'opacité ω_2 du spectre de comparaison *suivant* soit égale à l'opacité Ω_2 de I_2 . Le rapport des intensités des spectres de comparaison étant u , celui des radiations I_1 et I_2 *serait* encore u si la répartition d'énergie $E\lambda$ et la dispersion $\frac{d\lambda}{dl}$ ne variaient pas dans l'intervalle λ_1, λ_2 . Mais ces deux grandeurs varient en réalité, et il est facile de calculer les termes correctifs qui en résultent.

La réduction des intensités des spectres de comparaison est facile à réaliser, car il suffit de connaître les rapports de leurs intensités et non leurs valeurs absolues. On remplace le tube laboratoire par un diffuseur blanc que l'on éclaire par la source de comparaison. En faisant varier convenablement sa distance au diffuseur blanc, on obtient telle réduction que l'on veut.

Une difficulté sérieuse de cette méthode est que les intensités I_1 et I_2 étant parfois petites, on est amené à faire des poses assez longues ; il est impossible d'obtenir des spectres (d'arc par exemple) de même durée ; il faut alors introduire un nouveau facteur, le coefficient de Schwartzchild p .

Voici l'exposé complet du raisonnement et des calculs qui conduisent au résultat dans le cas général :

Les radiations 1) et 2) de longueurs d'onde λ_1, λ_2 donnent, dans les temps T_1, T_2 , des raies d'opacité Ω_1, Ω_2 .

Les spectres de comparaison sont obtenus dans un même temps t ; le rapport des intensités de deux spectres successifs est encore u .

Supposons que pour le spectre de rang m l'opacité ω_{1m}

soit égale à Ω_1 , et que dans le spectre de rang $m + q$ l'opacité $\omega_{2.m+q}$ soit égale à Ω_2 , on aura :

$$(1) \quad \begin{cases} \omega_{1m} &= \Omega_1 \\ \omega_{2m+q} &= \Omega_2 \end{cases}$$

Exprimons la première de ces relations en fonction des intensités. On sait que le noircissement d'une plage photographique est une fonction de l'intensité de la source et du temps de pose, de la forme :

$$\Omega_1 = f(I_1 \times (T_1)^{p_1})$$

Si le noircissement a une valeur convenable, cette relation peut être précisée comme suit :

$$\log \Omega_1 = \gamma_1 \log [I_1 \times (T_1)^{p_1}]$$

γ_1 étant fonction de λ_1 ; ce que l'on peut écrire :

$$(2) \quad \Omega_1 = [I_1 \times (T_1)^{p_1}]^{\gamma_1}$$

Calculons ω_{1m} : désignons par i_{1m} l'intensité, dans l'intervalle $\lambda_1, \lambda_1 + d\lambda_1$, du diffuseur blanc :

$$\omega_{1m} = i_{1m}(t)^{p_1 \gamma_1}.$$

D'autre part i_{1m} , intensité du diffuseur, est, au facteur K près, l'intensité de la source de comparaison $E\lambda_1 d\lambda_1$ (par définition même de $E\lambda_1$) réduite dans le rapport u^m :

$$(3) \quad i_{1m} = Ku^m E\lambda_1 d\lambda_1$$

$$(4) \quad \omega_{1m} = [Ku^m E\lambda_1 d\lambda_1(t)^{p_1 \gamma_1}]^{\gamma_1}$$

en rappelant que $\omega_{1m} = \Omega_1$, il vient :

$$(5) \quad I_1(T_1)^{p_1} = Ku^m(t)^{p_1} E\lambda_1 d\lambda_1$$

On aurait de même en supposant K indépendant de λ :

$$I_2(T_2)^{p_2} = Ku^{m+q}(t)^{p_2} E\lambda_2 d\lambda_2$$

d'où :

$$(6) \quad \frac{I_2}{I_1} = \frac{(T_1)^{p_1}}{(T_2)^{p_2}} \cdot u^q \cdot (t)^{p_2 - p_1} \frac{E\lambda_2}{E\lambda_1} \cdot \frac{d\lambda_2}{d\lambda_1}$$

le dernier terme de l'expression précédente n'est autre que le rapport $\frac{d\lambda_2}{d\lambda_1} : \frac{d\lambda_1}{d\lambda_1}$ des dispersions linéaires.

La formule (6) permet de résoudre le problème dans toute sa généralité.

Les relations (1) sont rarement vérifiées exactement, mais il est facile d'interpoler entre deux spectres successifs par la méthode usuelle.

La formule (6) se simplifie dans quelques cas. Supposons les radiations λ_1, λ_2 assez voisines pour que la variation de p soit négligeable : dans ce cas $p_1 = p_2 = p$; la relation (6) devient :

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^p u^q \frac{E\lambda_2}{E\lambda_1} \cdot \frac{d\lambda_2}{d\lambda_1}$$

La simplification est plus grande encore si $T_1 = T_2$, ce qui n'est possible que si les intensités I_1, I_2 sont assez voisines pour que les densités des deux raies sur un même cliché soient favorables à l'interpolation. On a dans ce cas :

$$\frac{I_2}{I_1} = u^q \frac{E\lambda_2}{E\lambda_1} \frac{d\lambda_2}{d\lambda_1}.$$

Si les intensités sur un même spectre sont trop différentes, on peut parvenir à égaliser les temps de pose des deux clichés, en modifiant d'une manière connue l'éclairement du milieu étudié. Un diaphragme à quadrillage a été utilisé pour éviter autant que possible l'emploi du coefficient de Schwartzchild.

L'évaluation des densités a été faite au microphotomètre Fabry et Buisson; elle présente une difficulté particulière dans certains cas.

Dans des spectrographes à courte distance focale, la dimension sur la plaque d'une raie obtenue avec une fente fine est très petite, de l'ordre du centième de millimètre. Le pointé photométrique devient dans ces conditions particulièrement délicat. Il convient d'abord de prendre comme diaphragme du microphotomètre, non pas les trous fournis par le constructeur, mais une fente de spectroscopie très fine⁽¹⁾.

Dans ces conditions, la luminosité est très faible, ce qui diminue considérablement la sensibilité des mesures. Une difficulté plus grande encore résulte des irrégularités de la plaque, et des inégalités possibles de la largeur de la raie, résultant des défauts de mise au point.

En réalité, je n'ai pu obtenir de résultats réguliers qu'en prenant des fentes larges, donnant sur le cliché des plages de largeur bien définie de l'ordre du dixième de millimètre; mais l'élargissement de la fente présente aussi un inconvénient parfois considérable, celui de donner un fond continu dont il est difficile de tenir compte dans l'évaluation des densités.

9. Application à quelques problèmes photométriques. — La méthode générale précédente a été appliquée à trois problèmes :

A. Mesure du rapport entre l'intensité d'une raie positive $N_0 + n_j$ et l'intensité de la raie négative correspondante $N_0 - n_j$. — Cette mesure comporte la difficulté suivante.

(1) Le microphotomètre n'a pas été établi pour l'étude des spectres de raies. On peut l'adapter facilement à cet usage, en remplaçant les diaphragmes circulaires par une fente de largeur et de hauteur réglables. Nous avons adopté, M. CABANNES et moi, ce perfectionnement.

Le rapport entre l'intensité d'une raie négative forte et celle de la raie de diffusion correspondante est de l'ordre de 5/100. Si la raie négative a une fréquence caractéristique de 40, le rapport $r = \frac{I(N_0 + n_j)}{I(N_0 - n_j)}$ est de l'ordre du 1/10; par suite le rapport entre la raie positive et la raie de diffusion devient de l'ordre du millième. Dans ces conditions, pour obtenir avec une intensité convenable la raie positive, on doit surexposer la raie de diffusion qui n'en est pas très éloignée. Si l'on fait un cliché avec une fente fine, les difficultés de pointé signalées précédemment deviennent très considérables. Si au contraire on prend une fente large, le spectre présente un fond continu résultant : 1° de l'élargissement de la raie de diffusion; 2° du spectre continu de l'arc au mercure; 3° et d'un résidu de fluorescence. Il est difficile de tenir compte de ce fond.

Ces mesures ont été faites en utilisant la radiation excitatrice 4 358 Å du mercure, qui est bien isolée. Elle présente cependant deux satellites du côté des petites longueurs d'onde, donc du côté de la raie positive, qui contribuent par leur élargissement au fond continu nuisible. J'ai cependant, après tâtonnements, pu choisir une largeur de fente ne donnant pas de fond continu gênant et permettant des pointés convenables.

B. *Variation de l'intensité d'une raie Raman, de fréquence caractéristique donnée, avec la fréquence excitatrice.* — Désignons par $I(N_1 - n_j)$ et $I(N_2 - n_j)$ les intensités de deux raies Raman de même fréquence caractéristique, mais excitées par les radiations λ_1, λ_2 de fréquence N_1, N_2 ; — par D_1, D_2 les intensités des raies de diffusion correspondantes; les rapports que j'ai cherché à comparer sont :

$$\frac{I(N_2 - n_j)}{I(N_1 - n_j)} \quad \text{et} \quad \frac{D_2}{D_1}$$

ou encore :

$$(1) \quad \frac{I(N_2 - n_j)}{D_2} \quad \text{et} \quad \frac{I(N_1 - n_j)}{D_1}$$

Les radiations excitatrices ont été $5460 \text{ \AA}$ et $4358 \text{ \AA}$. J'ai utilisé la raie Raman de fréquence caractéristique 31 du CCl_4 , et les raies 15,7 et 37 du AsCl_3 . J'ai utilisé la méthode de réduction du temps de pose. Puis, voulant éviter l'emploi du coefficient de Schwartzchild. J'ai utilisé un réducteur à quadrillage (la grandeur de la réduction n'a pas besoin d'être connue exactement) pour amener D_1 , D_2 aux mêmes opacités que $I(N_1 - n_j)$, $I(N_2 - n_j)$. Pour une même durée d'exposition les raies violettes étaient trop exposées par rapport aux raies vertes. J'ai été conduit à diminuer également l'intensité de la raie incidente violette par l'emploi d'une cuve de chromate très dilué.

Enfin, l'emploi de la lampe à filament de tungstène m'a permis d'obtenir avec un temps de pose, les spectres de comparaison, les raies Raman, et la raie de diffusion réduite.

Les résultats de ces mesures ont été concordants.

Les raies Raman négatives choisies étaient assez intenses pour ne pas donner de fond continu gênant, même avec une fente large ⁽²⁾.

C. Comparaison des intensités des raies Raman à l'intensité de la raie de diffusion correspondante. — Soit

(1) La variation avec la fréquence excitatrice de l'intensité D de la raie diffusée étant connue, il est facile d'en déduire la variation de l'intensité de la raie Raman.

(2) Dans des expériences antérieures, une mauvaise interprétation du fond continu du cliché m'avait conduit à un résultat erroné ; je retranchais la densité du fond au voisinage d'une raie de la densité de la raie elle-même, ce qui est incorrect. J'ai obtenu par la suite des clichés sur lesquels la densité du fond était négligeable.

$I(N_0 - n_1)$, $I(N_0 - n_2)$, ..., $I(N_0 - n_j)$ les intensités des raies Raman de fréquences caractéristiques n_1 , n_2 , ..., n_j , de même excitation N_0 : soit D_0 l'intensité de la raie de diffusion correspondante.

J'ai mesuré les rapports :

$$\frac{I(N_0 - n_1)}{D_0}, \frac{I(N_0 - n_2)}{D_0}, \dots, \frac{I(N_0 - n_j)}{D_0}.$$

Pour cela j'ai utilisé seulement la raie excitatrice $4\,358\text{ Å}$, j'ai réduit par réduction de surface de 100 à 1 l'aire de la lentille projetant la source dans le milieu. Par la méthode générale indiquée, j'ai obtenu les résultats cherchés.

10. Précision des mesures. — Je n'ai pas cru opportun de faire un calcul d'erreur ; les principales causes d'erreur échappent à toute évaluation précise. Ce sont : l'incertitude sur la véritable température de couleur de la source de comparaison qui affecte $E\lambda$, et la légère fluorescence de tous les diffuseurs, qui entraîne une légère variation du coefficient K , défini plus haut (paragraphe 8), avec la longueur d'onde.

Je crois cependant pouvoir donner les indications suivantes :

A. Les rapports $r = \frac{I(N_0 + n_j)}{I(N_0 - n_j)}$ sont déterminées au $1/10^6$ près.

B. La variation du rapport $\frac{I(N - n_j)}{D}$ avec la fréquence excitatrice est appréciée au $1/20$ environ. Cette précision est plus grande car dans la comparaison $\frac{I(N_1 - n_j)}{D_1}, \frac{I(N_2 - n_j)}{D_2}$ les erreurs provenant de $E\lambda$ se compensent en partie.

C. Les rapports $\frac{I(N_0 - n_j)}{D_0}$ ne sont mesurés qu'à $2/10$ près,

donc avec une précision assez faible, et cela pour deux raisons :

1^o La valeur de la réduction donnée par le diaphragme est mal déterminée pour les fortes réductions ;

2^o L'incertitude sur la température de couleur joue un rôle important, surtout pour les grandes fréquences caractéristiques.

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

CHAPITRE IV

Résultats intéressant la théorie physique de l'effet Raman.

11. Largeur des raies Raman.— Avant d'aborder ce sujet, il convient de donner quelques précisions sur la largeur de la raie de diffusion moléculaire.

Cette étude est l'œuvre de M. Cabannes; je n'y ai contribué que sur un point. Je décrirai cependant le phénomène dans son ensemble, car il est encore peu connu.

¹⁰ Un cliché de diffusion surexposé (comme il convient pour l'effet Raman) montre, encadrant la raie de diffusion moléculaire, une large bande continue couvrant une cinquantaine d'angströms et non attribuable à un halo de surexposition. L'intensité maximum de cette bande est de l'ordre de l'intensité des raies Raman, soit du centième environ de la raie de diffusion.

Dans notre première publication sur l'effet Raman ⁽¹⁾, nous avons signalé, M. Cabannes et moi, ce phénomène et l'avons qualifié d'élargissement, expression qu'il vaut mieux réserver. Depuis, M. Raman ⁽²⁾ et M. Gerlach ⁽³⁾ ont entrepris l'étude de cette bande au microphotomètre et ont trouvé

(1) MM. CABANNES et DAURE, *C. R.*, t. 186 (1928), p. 1533.

(2) M. RAMAN, *Ind. Journ. of Phys.*, 4 (1928), p. 399.

(3) M. GERLACH, *Annalen der Phys.*, 5 (1929), p. 301.

une légère dissymétrie en faveur des grandes longueurs d'onde.

2° La raie de diffusion moléculaire proprement dite qui se détache sur cette bande, n'est pas identique à la raie excitatrice. Elle est plus large et déplacée vers le rouge; ce déplacement est de $0,05 \text{ \AA}$ environ dans les liquides et varie un peu avec la nature du corps diffusant ⁽¹⁾ (fig. 9). Dans les gaz,

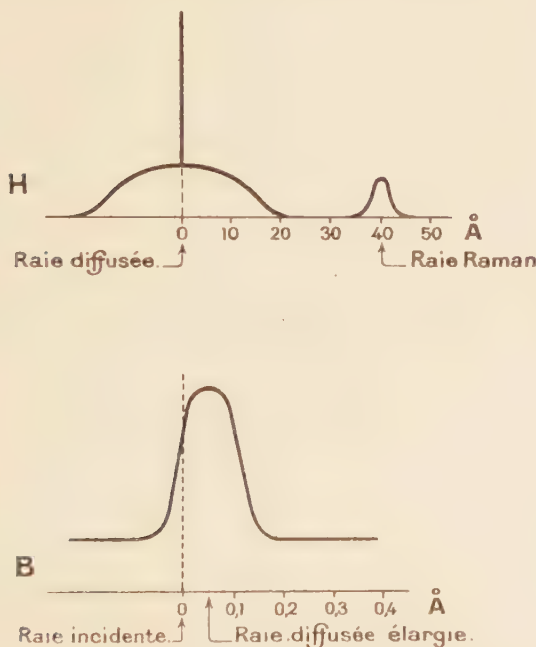


Fig. 9.

H. Spectre continu. Raie Raman. Dispersion $1 \text{ \AA}$ au millimètre.

B. Raie diffusée élargie. Dispersion $\frac{1}{100} \text{ \AA}$ au millimètre.

Nota. → Ces dessins ne résultent pas de mesures sur la forme des raies ou bandes représentées. Ils n'ont d'autre but que de faciliter l'exposé.

⁽¹⁾ MM. CABANNES et SALVAIRE, *C. R.*, t. 188 (1929), p. 907.

la seule mesure faite a porté sur le butane à la pression normale, où l'élargissement est plus faible et le déplacement de 0,01 Å⁽¹⁾.

M. Wood⁽²⁾ seul a étudié au réseau la structure fine des raies Raman du tétrachlorure de carbone. Il a confirmé ainsi ce que l'on peut observer sur les clichés, si l'on dispose d'un appareil suffisamment dispersif, à savoir que les raies Raman sont le plus souvent de petites bandes de largeur de 1 à 2 Å environ.

Je n'ai, pour ma part, effectué aucune recherche systématique sur ce sujet, mais la dispersion de mon spectrographe me permet de donner quelques indications.

Je n'ai jamais observé sur les raies Raman, même avec forte surexposition, la bande qui encadre la raie de diffusion, moléculaire.

On peut se demander également si les raies Raman subissent le déplacement vers le rouge constaté dans la diffusion, autrement dit si leurs fréquences sont :

$$N_0 \pm n_j \quad \text{ou} \quad N'_0 \pm n_j$$

N_0 fréquence excitatrice, N'_0 fréquence diffusée.

Les résultats obtenus par M. Cabannes sur le quartz et le spath semblent confirmer ce déplacement ; mais des mesures précises doivent encore être réalisées pour élucider complètement cette question.

Mes observations qualitatives permettent de séparer les raies Raman en plusieurs groupes :

A. *Raies fines*. — Nous désignons ainsi les raies de largeur inférieure à 1 Å. Se rangent dans ce groupe :

(1) MM. CABANNES et DAURE, *C. R.*, t. 186 (1928), p. 1533.

(2) M. WOOD, *Phil. Mag.*, 6 (1928) p. 1282-1283.

1° la plupart des raies des cristaux, qui cependant peuvent donner des bandes, par exemple la glace.

2° Les raies d'intensité moyenne de 80 à 100 ondes au millimètre des carbures. Exemple : raie 100 du toluène, raie 99 du benzène.

3° La raie 290,8 du méthane liquéfié à -160°C .

B. Raies de largeur moyenne. — De 1 à 3 Å de large.

Ce sont la plupart des raies Raman observées : raies des chlorures, raies des composés organiques, exception faite pour les précédentes. Les raies de 280 à 340 ondes au millimètre des composés organiques sont larges de 2 à 5 Å.

Les raies des composés organiques oxygénés paraissent généralement plus larges que celles des carbures correspondants.

C. Bandes. — On rencontre enfin, surtout dans les composés minéraux, des bandes de 5 à 30 Å. Exemple : bandes de l'ammoniac liquide, bande de l'eau.

12. Relations entre le spectre Raman et l'état physique du milieu. — Après avoir établi que le spectre Raman d'un milieu était indépendant de la fréquence excitatrice, j'ai cherché ses variations possibles avec les conditions physiques. C'est dans ce but que j'ai formé le spectre d'un mélange équimoléculaire de benzène et de toluène. J'ai observé ainsi que le spectre du mélange était la superposition des spectres des composants. Autrement dit, un liquide pur ou dissous donne le même spectre, à l'intensité près, celle-ci étant sensiblement fonction de la densité moléculaire. Ce fait différencie nettement l'effet Raman des phénomènes de fluorescence étudiés par M. Wood, dans la vapeur d'iode par exemple, qui se compliquent beaucoup dès que le corps observé n'est pas très pur.

Dans ces conditions, il était naturel d'étudier en solution

aqueuse les sels du type CaCl_2 , extrêmement solubles et difficiles à fondre.

Je n'ai jamais rien obtenu, même avec les solutions les plus concentrées. Comme les clichés présentaient un léger voile de fluorescence, il n'y a pas à conclure à l'absence de spectre Raman, mais plutôt à l'existence de bandes continues très larges et faibles, indiscernables sur le fond continu.

J'ai pu confirmer ce point de vue par l'étude des chlorures d'antimoine et de bismuth.

Le premier, étudié pur et fondu, présente un spectre de quatre raies de fréquences caractéristiques : 13, 15,5, 32, 36 ondes au millimètre.

Le deuxième, étudié en solution chlorhydrique, présente trois bandes, dont les maxima correspondent à des fréquences caractéristiques de 11, 24 et 29 ondes au millimètre.

Cette différence me paraissant attribuable à l'état de solution du chlorure de bismuth, j'ai étudié, en solution de dilution croissante, le chlorure d'antimoine. J'ai bien observé l'élargissement des raies, et, à partir de la dilution de 50 o/o en volume, le spectre présente également trois bandes larges, la première couvrant l'emplacement des deux premières raies.

Donc, avec les molécules binaires dissociables en présence d'eau, on ne peut obtenir en solution aqueuse que des bandes larges, bandes qu'il est impossible d'étudier si la solution présente une trace de fluorescence.

Il est à remarquer que les azotates ou les chlorates donnent en solution aqueuse des raies très nettes. On doit donc les attribuer à l'anion AzO_3 , ClO_3 , et non à la liaison ionique.

On peut parfois comparer le spectre d'un liquide ou d'une solution au solide correspondant : c'est ce que j'ai fait avec le chlorate de sodium, qui a été étudié à l'état cristallin et à

l'état dissous. J'ai obtenu les mêmes raies principales ⁽¹⁾, mais cette règle doit souffrir des exceptions. Certains cristaux fortement biréfringents peuvent présenter des modifications du spectre avec l'orientation du cristal; on doit prévoir dans ces conditions un spectre de liquide, présentant la superposition de toutes les raies données par le cristal dans ces diverses positions. Peut-être observera-t-on aussi des raies Raman particulières à l'état cristallin.

Je n'ai pas fait d'études sur les gaz. Il convient de citer le travail de M. Ramdas ⁽²⁾ sur la vapeur d'éther, qui trouve encore le même spectre que dans le liquide; puis celui de M. Wood ⁽³⁾ sur les gaz chlorhydrique et ammoniac. M. Wood trouve dans les deux cas des résultats différents de ceux que j'ai obtenus sur les liquides correspondants. Cette différence peut être interprétée, dans le cas de l'ammoniaque, par une modification de l'état moléculaire; elle ne peut être expliquée pour le gaz chlorhydrique.

Action de la température. — Je n'ai pas fait de mesures sur ce sujet, j'ai été cependant amené à travailler entre -160° C. et $+120^{\circ}$ C., sans avoir jamais observé de perturbation sensible. Les auteurs qui ont étudié cette question n'ont pas constaté de modifications appréciables des raies Raman négatives ⁽⁴⁾.

(¹) Le spectre de la solution étant voilé par fluorescence, je n'ai pu étendre la comparaison à toutes les raies du cristal.

(²) L. A. RAMDAS, *Ind. Jour. of phys.*, 3 (1928), p. 131-136.

(³) WOOD (*Phil. Mag.*, t. 7 (1929), p. 744) donne les résultats suivants : dans HCl, une raie de fréquence caractéristique 281 ondes au millimètre; dans NH₃, une raie de fréquence caractéristique de 331 ondes au millimètre.

Mes résultats sont : dans HCl liquide, une bande de fréquence caractéristique 278 ondes au millimètre; dans NH₃ liquide, les bandes de fréquence caractéristiques : 107, 158, 321, 331, 338 ondes au millimètre.

(⁴) S. WENKATESWARAN, *Ind. Jour. of Phys.*, 3 (1928), pp. 105-122. LANDSBERG et MANDELSTAM, *Zeitsch. für Phys.*, 50 (1928), p. 769-786.

Il semble donc établi que le spectre Raman d'un composé est généralement déterminé par sa constitution moléculaire. Les modifications spectrales résultant de l'état physique peuvent parfois être expliquées par des variations des liaisons moléculaires, mais l'exemple de l'acide chlorhydrique prouve qu'il n'en est pas toujours ainsi. De nouvelles recherches sont encore nécessaires pour donner des lois générales sur ce sujet.

13. Résultat des mesures photométriques. — A. — Rapport entre les intensités des raies symétriques de même excitation.

Le rapport mesuré désigné par r est :

$$r = \frac{I(N_0 + n_j)}{I(N_0 - n_j)}$$

La raie excitatrice (N_0) a été la raie 4358 Å du mercure.

La température du milieu étudié était de 20° C. Les raies Raman sur lesquelles ont porté les mesures sont données dans le tableau suivant qui indique les résultats obtenus :

D'après la théorie indiquée dans la première partie, ce rapport est donné par la formule :

$$r = e^{-\frac{ch}{KT} n_j}$$

n_j , fréquence caractéristique en C. G. S. ;

h , constante de Planck = $6,55 \cdot 10^{-27}$;

K , constante de Boltzmann = $\frac{R}{N_0} = \frac{8,315 \cdot 10^7}{6,05 \cdot 10^{23}} = 1,37 \cdot 10^{-16}$;

T , température absolue = 293° K ;

c , vitesse de la lumière en C. G. S.

n_j (ondes au mm)	Corps étudié	r	
15,7	AsCl ³	$\frac{42}{100}$	
19	PCl ³	$\frac{35}{100}$	
21	CCl ⁴	$\frac{34}{100}$	$\frac{28}{100}$
31	CCl ⁴	$\frac{20}{100}$	$\frac{18}{100}$
37	AsCl ³	$\frac{11,5}{100}$	
46	CCl ⁴	$\frac{9,2}{100}$	
48	PCl ³	$\frac{7,2}{100}$	
		()	()

(¹) Spectre de comparaison : arc au charbon.
(²) Spectre de comparaison : lampe à filament de tungstène.

Pour des raisons d'homogénéité, faisons d'abord le calcul en C. G. S., on obtient :

$$r = e^{-0,00489 n_j} \quad (n \text{ en nombre d'ondes au centimètre}).$$

puis :

$$r = e^{-0,0489 n_j} \quad (n \text{ en nombre d'ondes au millimètre}).$$

Pour comparer les résultats expérimentaux à la formule théorique, il est commode d'introduire les logarithmes de r . La figure 10 donne les Log r expérimentaux et la droite représentant la formule théorique précédente :

$$\text{Log } r = -0,02124 n_j \quad (\text{en ondes au millimètre}).$$

Il est facile d'observer sur la figure que à la précision des mesures (1/10 environ), la formule proposée par M. Raman est vérifiée.

On peut cependant remarquer que les nombres trouvés sont tous au-dessous de la droite théorique, ce qui indiquerait que tous mes nombres sont trop faibles, ou que le coefficient négatif de l'exponentielle théorique est trop petit en

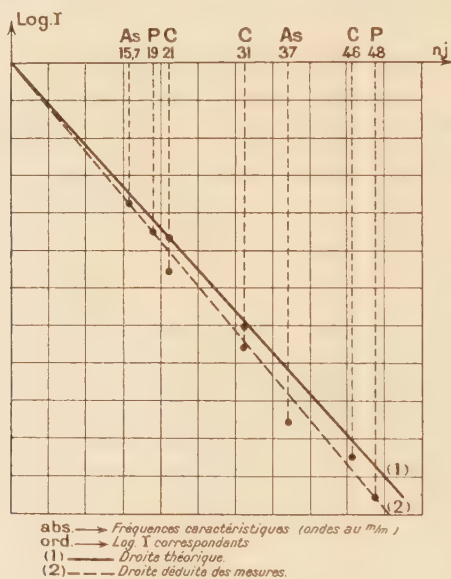


Fig. 10.

valeur absolue. Dans ce coefficient le nombre le plus incertain est $\mathcal{N}$ nombre d'Avogadro (au numérateur); on pourrait en déduire que la valeur de $6,05 \cdot 10^{23}$ adoptée pour $\mathcal{N}$ est trop petite. La droite pointillée du graphique encadrée par mes résultats donnerait la valeur $6,6 \cdot 10^{23}$.

Cette conclusion ne peut être affirmée, mes mesures ne comportant pas assez de précision; mais je crois qu'il serait possible, par l'étude préalable de la répartition d'énergie de la source de comparaison, d'obtenir une précision plus

grande et de déterminer $\mathfrak{N}$ par ce procédé, plus commodément peut-être que par la mesure du rapport de Lord Raleigh, qui est jusqu'ici la seule méthode optique d'évaluation du nombre d'Avogadro.

B. — *Variation de l'intensité d'une raie Raman de fréquence caractéristique donnée, avec la fréquence excitatrice.*

J'ai comparé aux intensités diffusées $D_1 D_2$ produites par les radiations 5 460, 4 358 Å de fréquences $N_1 N_2$, les intensités de raies Raman $N_1 - n_j$, $N_2 - n_j$, excitées par les mêmes radiations et de même fréquence caractéristique n_j . Les raies Raman utilisées ont été les raies de fréquence caractéristique 31 (CCl^1); 15,7 et 37 (AsCl^3).

J'ai observé que les intensités des raies Raman de même fréquence caractéristique étaient proportionnelles aux intensités des raies diffusées :

$$\frac{I(N_1 - n_j)}{D_1} = \frac{I(N_2 - n_j)}{D_2} = C$$

Les intensités diffusées croissent avec la 4^e puissance de la fréquence excitatrice, il en est donc de même des intensités des raies Raman.

On peut donc conclure que, l'énergie de la radiation excitatrice restant la même, *l'intensité d'une raie Raman de fréquence caractéristique donnée est proportionnelle à la 4^e puissance de la fréquence excitatrice* ⁽¹⁾.

C. — *Comparaison des intensités de quelques raies Raman aux intensités des raies de diffusion correspondantes.*

J'ai comparé aux intensités diffusées les intensités de

(1) Les chiffres donnés sur ce sujet, dans ma publication des *C. R.*, 187 (1928), p. 826, sont inexacts. L'origine de cette erreur est indiquée dans la description de la méthode spectroscopique.

quelques raies Raman négatives, avec l'excitation $4358 \text{ \AA}$ du mercure. En raison de la proportionnalité signalée au paragraphe précédent, les rapports trouvés sont valables pour toutes les excitations.

Les résultats sont donnés au tableau suivant en fractions de l'intensité de la raie de diffusion normale, prise comme unité pour chaque corps étudié.

Le tableau donne aussi dans la dernière colonne la proportion entre l'énergie émise par l'ensemble de l'effet Raman et par diffusion moléculaire. Elle peut atteindre dans certains cas 10 o/o, mais il convient de remarquer que l'unité prise pour chaque corps est l'intensité de la raie diffusée, variable d'un élément à l'autre. Si on ne tenait pas compte de cette variation, on aboutirait à des conclusions erronées; ainsi les raies Raman du benzène sont aussi intenses que celles du cyclohexane. Les différences que j'ai obtenues résultent surtout de l'écart qui existe entre les intensités prises comme unités des raies de diffusion normale de ces deux carbures.

Les intensités des raies Raman paraissent uniquement déterminées par la densité moléculaire du milieu (¹), pour une excitation donnée et un corps déterminé.

L'intensité rapportée à l'unité de masse donnerait, dans l'effet Raman, une grandeur à peu près indépendante des conditions physiques. Cette même grandeur est au contraire très variable dans la diffusion moléculaire, qui est déterminée par les fluctuations de densité.

C'est ainsi que les gaz liquéfiés à très basse température, qui donnent souvent un effet Raman important, ont une raie de diffusion très faible, la proportion entre les énergies émises, par l'effet Raman et par diffusion, pouvant être estimée

(¹) C'est ce que j'ai observé dans l'étude du mélange benzène, toluène. La comparaison des temps de pose nécessaires pour l'éther gazeux et l'éther liquide conduit M. Ramdas à la même conclusion. *Ind. Jour. of Phys.*, 3 (1928), pp. 131-136.

(sans mesure) à 20 o/o. Les cristaux peuvent donner aussi de fortes raies secondaires (spath), quoique l'intensité diffusée soit du même ordre de grandeur que dans les gaz. Le rapport entre ces intensités devient alors sensiblement plus grand ⁽¹⁾.

Inversement, les très grandes fluctuations de densité observées à l'état critique transforment la diffusion moléculaire en un très gros phénomène : l'opalescence critique. L'effet Raman n'a pas été observé dans ces conditions, ce qui prouve qu'il est resté très faible ⁽²⁾.

La proportionnalité de l'effet Raman aux densités moléculaires établit que les vibrations données par chaque molécule peuvent s'additionner et sont par conséquent incohérentes. Dans la diffusion au contraire, ces vibrations, cohérentes, interfèrent et ne donnent une intensité non nulle, qu'à la faveur des fluctuations de densité.

Ces résultats concernant la nature physique de l'effet Raman justifient bien, dans leur ensemble, le mécanisme théorique proposé par M. Cabannes et M. Raman.

L'un d'entre eux cependant paraît difficilement interprétable : la variation de l'intensité d'une raie Raman avec la 4^e puissance de la fréquence excitatrice. Cette loi s'applique à la diffusion moléculaire ; elle résulte du mouvement des électrons subissant la vibration forcée excitatrice de fréquence N_0 . On ne conçoit pas aisément qu'elle s'applique aussi à l'effet Raman, qui résulte d'une modification moléculaire liée à la fréquence n_j .

(¹) MM. LANDSBERG et LEONTOWITSCH. *Zeitschrift für Physik*, 53 (1929), p. 439.

(²) A. BOGROS et Y. ROCARD. *C. R.*, 186 (1928), p. 1712.

CHAPITRE V

Résultats intéressant la constitution moléculaire.

14. Comparaison des spectres Raman aux spectres d'absorption infra-rouge. — L'effet Raman fournit, pour chaque composé, un ensemble de fréquences caractéristiques qui, d'après la théorie du phénomène, sont des fréquences d'absorption de la molécule ; il est donc intéressant de les comparer à celles que l'on obtient par l'étude de l'absorption infra-rouge.

Il convient de rappeler tout d'abord que l'étude du spectre infra-rouge est pratiquement assez limitée. La plupart des résultats publiés sur ce sujet donnent des spectres compris entre $1\ \mu$ et $16\ \mu$ (en fréquence 1 000 et 60 ondes au millimètre) ; certains composés, le quartz par exemple, ont été étudiés jusqu'à $100\ \mu$ et $200\ \mu$, mais ce fait est exceptionnel.

L'effet Raman nous donne les fréquences comprises entre 10 et 340 ondes au millimètre, ce qui correspondrait à des longueurs d'onde de $100\ \mu$ à $3\ \mu$; la plupart des corps ne donnent leur fréquence principale (1) que dans une partie de ce vaste intervalle :

de 75 à 340 ondes au millimètre, pour les composés hydrogénés,

de 10 à 108 ondes au millimètre, pour les composés d'atomes plus lourds.

Nous étudierons séparément les composés hydrogénés, les composés non hydrogénés, les cristaux.

1° *Composés hydrogénés.* — Les principales fréquences de ces composés, des produits organiques en particulier, sont

(1) Fréquences données comme fortes (F) ou moyennes (M).

dans l'intervalle de 75 à 340 ondes au millimètre, qui se trouve dans la région $16\ \mu$ - $3\ \mu$, bien étudiée, de l'infra-rouge. Il est donc facile de comparer les résultats des deux méthodes.

On a pu observer ainsi que les principales fréquences caractéristiques correspondent, à très peu près, aux fréquences des bandes infra-rouges. Cette constatation a été faite sur le benzène par M. Raman ⁽¹⁾ puis par M. Coblentz ⁽²⁾.

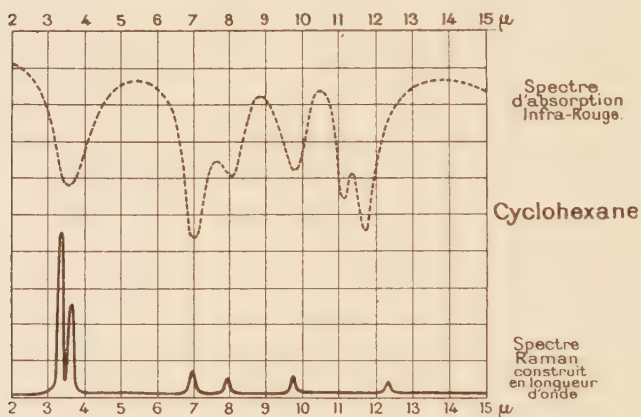


Fig. 11.

Il est intéressant de chercher si leurs intensités respectives sont les mêmes dans les deux phénomènes. Le graphique joint (fig. 11) montre le spectre d'absorption infra-rouge du cyclohexane, pris dans la thèse de M. Lecomte, et les positions en longueur d'onde des bandes que l'effet Raman permet de prévoir. J'ai mesuré par ailleurs leurs intensités respectives. Voici les résultats de la comparaison :

1^o En première approximation *les positions des bandes*

(1) C. V. RAMAN et K. S. KRISHMAN. *Ind. Jour. of Phys.*, 2 (1928), pp. 399-419.

(2) COBLENTZ. *Phil. Magazine*, V. 7 (1929), p. 203.

concordent, exception faite pour la bande de plus grande longueur d'onde.

2° *Les bandes de petite longueur d'onde* ($3,5 \mu$) *déduites du spectre Raman sont très renforcées*. Elles correspondent aux fréquences caractéristiques de 286-293 ondes au millimètre ⁽¹⁾.

Les observations précédentes s'appliquent à tous les composés organiques saturés étudiés. Bien qu'on n'ait pas fait de mesures d'intensité sur les alcools, l'éther, le propane, etc., on peut constater facilement :

la coïncidence approximative entre les fréquences caractéristiques principales et les têtes de bandes infra-rouges ;

la prédominance dans l'effet Raman des raies de fréquences de 280 à 340 ondes au millimètre, raies *h* (bande de $3,6 \mu$ à 3μ).

Dans les carbures non saturés, les raies de grande fréquence caractéristique peuvent être plus faibles, exemple l'acétylène.

Si nous envisageons les composés hydrogénés minéraux, l'eau par exemple, qui a été étudiée à l'état liquide par les deux procédés, nous remarquons encore le même phénomène. L'effet Raman nous donne une bande à 340 ondes au millimètre, correspondant à la bande 3μ , bien connue de l'infra-rouge ; mais la bande 6μ (infra-rouge), qui devrait donner une raie Raman de fréquence 158 ondes au millimètre, n'a pas été observée. Peut-être existe-t-elle avec une intensité très faible.

Je n'ai rien trouvé concernant l'absorption infra-rouge de l'ammoniac, de l'acide chlorhydrique, du méthane, à l'état liquide, dont j'ai étudié l'effet Raman. Je trouve encore de fortes bandes vers 300 ondes au millimètre, très accusées dans l'ammoniac, et je n'en trouve pas d'autres dans l'acide chlorhydrique et le méthane. L'étude infra-rouge de

(1) Raies attribuées à l'hydrogène et dénommées raies *h*. Cf. page 67.

ce carbure à l'état gazeux indiquerait cependant une forte raie d'absorption de fréquence 130 ondes au millimètre ($7,7 \mu$) : je ne l'ai pas observée.

2° *Composés non hydrogénés.* — L'étude de l'effet Raman des composés chlorés du type CCl_4 et PCl_3 montre un groupe principal de bandes très accusé, compris entre 10 et 79 ondes au millimètre (100μ et $12,7 \mu$).

Les mesures d'absorption infra-rouge de ces composés, étant comprises entre 1μ et 16μ , n'ont pas révélé en général les grosses bandes d'absorption que l'effet Raman permet de prévoir. Seule la très forte bande de 12μ à 13μ du CCl_4 a été repérée : elle correspond aux dernières raies Raman de ce chlorure de fréquence caractéristique 76-79 ondes au millimètre.

Certains auteurs, M. Marvin (¹) en particulier, signalent entre 16μ et 1μ des bandes d'absorption plus faibles, que l'on ne retrouve qu'incomplètement dans l'effet Raman. Par exemple, pour le tétrachlorure de carbone, M. Marvin donne des bandes d'égale intensité à $6,4 \mu$ - $8,3 \mu$ - 10μ . Un cliché surexposé d'effet Raman m'a donné seulement une bande de 154 ondes au millimètre, qui correspond à $6,5 \mu$: cette bande est d'intensité beaucoup plus faible que la double raie 76-79 (comme dans le spectre infra-rouge). Mais je n'ai rien observé correspondant aux bandes $8,3 \mu$ et 10μ .

Cette anomalie résulte peut-être d'une évaluation inexacte de l'intensité de ces bandes sur le graphique de M. Marvin, qui correspond à une trop grande épaisseur de liquide pour que leurs valeurs relatives soient respectées (²). Le graphique de M. Coblentz, donné par M. Lecomte (³), obtenu avec une plus faible épaisseur, montre que la bande $6,5 \mu$ a une inten-

(¹) MARVIN, *Physical Review*, 1912, vol. XXXIV, p. 161.

(²) Remarque personnelle de M. Lecomte.

(³) LECOMTE, *Le spectre infra-rouge*. Conférence-rapport, p. 212 (fig. 127), 1928.

sité plus forte que les bandes $8,3 \mu$ et 10μ , et qui correspond au phénomène observé dans l'effet Raman.

Le trichlorure de phosphore donne lieu aux mêmes observations. On trouve seulement dans son spectre Raman une très faible bande, correspondant à la plus courte longueur d'onde donnée par M. Marvin. C'est la bande de fréquence 134 ondes au millimètre correspondant à $7,5 \mu$.

Je n'ai pas observé dans les autres chlorures de bandes en dehors du groupe principal, même sur des clichés surexposés.

Il est donc difficile, dans l'état actuel de nos connaissances, de conclure à la correspondance des raies Raman avec les bandes d'absorption infra-rouge des composés non hydrogénés. De nouvelles recherches dans l'infra-rouge sont nécessaires, surtout dans la région 20μ , 100μ , dans laquelle l'effet Raman fait prévoir les bandes les plus importantes.

Cristaux. — La comparaison des fréquences caractéristiques des cristaux aux fréquences de leur spectre de réflexion ou d'absorption, présente des anomalies, qu'il convient de signaler.

Remarquons tout d'abord que le sel gemme, qui possède un spectre de réflexion connu et une région d'absorption bien marquée, ne donne pas d'effet Raman. Je n'ai personnellement rien obtenu, même sur un cliché très surexposé. M. Wood ⁽¹⁾ a fait également cette remarque.

Le quartz a été étudié récemment par M. Czerni ⁽²⁾ à ce point de vue. Cet auteur a cherché dans l'infra-rouge les bandes correspondant aux fréquences Raman du quartz, obtenues par M. Pringsheim ⁽³⁾. Il trouve la concordance de la plupart des résultats, mais rencontre deux anomalies :

1° La raie de fréquence 20,8 ondes au millimètre ne cor-

(1) M. WOOD, *Phil. Mag.*, 6 (1928), pp. 729-743.

(2) M. CZERNI, *Zeitschrift für Physik*, 53 (1929), p. 317.

(3) M. PRINGSHEIM et ROSEN, *Zeits. für Phys.*, 50 (1928), pp. 741-

respond pas à une bande d'absorption vers $48\ \mu$, comme on pourrait le penser.

2° Les bandes de réflexion sélective infra-rouge d'égale intensité $9\ \mu$ et $21\ \mu$ correspondent à deux raies Raman d'intensité très différentes : 106 et $46,7$ ondes au millimètre. La raie 106 est très faible, la raie $46,7$ très forte.

M. Czerni suggère, prudemment d'ailleurs, que peut-être l'effet Raman serait plus faible pour les hautes fréquences, que pour les basses fréquences.

Cette hypothèse est infirmée par les résultats que j'ai obtenus sur les composés hydrogénés, pour lesquels les hautes fréquences Raman sont au contraire renforcées. Il semble que les anomalies signalées par M. Czerni soient particulières aux cristaux.

Quant aux liquides, si nous nous reportons à l'exemple des carbures dans lesquels on compare les phénomènes principaux, nous trouvons une concordance meilleure entre les résultats de l'effet Raman et de l'absorption infra-rouge.

Les différences d'intensité observées, soit dans le quartz, soit dans les liquides hydrogénés, ne permettent pas de conclure à une loi générale. Ces écarts paraissent plutôt attribuables à la nature de certaines vibrations moléculaires, plus ou moins affectées par l'effet Raman.

15. Fréquences caractéristiques des raies Raman observées.

— Les tableaux suivants donnent les fréquences caractéristiques des corps étudiés, l'unité adoptée étant le nombre d'ondes au millimètre. L'évaluation des intensités à l'estime étant sujette à des erreurs, j'ai donné seulement trois appréciations par les lettres F, M, *f*, placées au-dessous : elles indiquent les intensités fortes, moyennes ou faibles. Pour faciliter la comparaison des spectres Raman ainsi obtenus, je les ai *dessinés* en fréquence, en portant, à partir d'une origine, zéro (correspondant une raie excitatrice arbitraire), des longueurs égales aux fréquences caractéristiques. Je me suis

efforcé de rendre dans ce dessin les intensités relatives et les largeurs observées. Ce sont les planches T_i, T_{ii}, T_{iii}, T_{iv}; elles représentent donc les spectres Raman que l'on obtiendrait en excitation monochromatique, la raie excitatrice étant placée au zéro de la graduation, avec un spectrographe donnant une dispersion linéaire proportionnelle à la fréquence, et en utilisant des plaques de sensibilité uniforme.

T₁. — *Composés minéraux.*

HCl liquide											278
H ² O liquide											340
NH ³ liquide	107 f			158 f			321 F		331 F	338 F	
CH ⁴ liquide											290,8
Quartz SiO ² (1)	12,9 F	20,8 M	26,7 f	35,7 f	40,3 f	46,7 F	70 f	79,6 f	106,2 f	116,5 f	
Spath Co ³ ca (1)	15,6 F	22,1 f	28,3 F	71,3 M	108,2 F	143,2 f	175 f				
Cristal de ClO ³ Na (1)	12,7 F	17,7 f	48,4 F	62,5 M	93,6 F	97 f	99 f	102,5 f			

(1) Repérés par M. Cabannes.

T_{II}. — *Composés minéraux.*

	<i>a</i>	<i>b</i>		<i>c</i>	<i>d</i>	
PBr ³	11,6 F	16,2 M		38 F	40 F	
PCl ³	19 F	25,7 M	34 f	48 F	51 F	59 f 134 f
AsCl ³	15,7 F	19,5 M		37 F	40 F	
SbCl ³ fondu	13 F	15,5 M		32 F	36 F	
BiCl ³ solution chlorhydrique	11 F	(bande)		24 F	29 F	
CCl ⁴	21 F	31 F		46 F	76-79 F	154 f
SiCl ⁴	15,2 F	22 F		42,7 F	60 M	
TiCl ⁴	12 F	14 M		39 F	50 F	
SnCl ⁴	10,3 F	13,7 F		36,5 F	41 F	

T_{III}. — Composés organiques, carbures.

		K				l	h
Cyclohexane		80 M	43 f	103 116 127 136 M f M f		144 M	266 270 286 293 f F F F
Benzene		99 F	61 84 f f	118 f		158 160 M f	365 366 F F
Toluène		100 F	22 32 60 78 f f f M	103 121 138 f M f		158 160 f M	292 365 F F
Ortho-Xylène		100 M	26 30 51 58 73 f f f f M	103 105 116 120 123 138 144 f M f f f f		160 M	289 292 365 M F F
Méta-Xylène		100 M	21 23 51 53 73 f f f f M	120 125 138 f f M		161 M	289 292 365 M F F
Para-Xylène		83 F	30 45 63 81 f M M f	120 135 M M		163 F	289 292 302 365 M F F F
Propane liquide		87 M		94 105 f f		145 M	287 291 295 F F F
Ethane liquide		99 M				146 f	289 295 F F
Methane liquide							290,8 F
Ethane liquide		99 M				146 f	289 295 F F
Ethylène		134 M				162 M	300 308 F M
Acétylène, Solution dans l'acétone						166 f	332 f

T_{IV}. — Composés organiques oxygénés.

		<i>k</i>			<i>l</i>	<i>o</i>	<i>h</i>
Oxyde d'éthyle, Ether ordinaire	44 f	84 M	93 f	102 f	115 f	127 f	146 M
Acétone	52 f	79 M	107 f	122 f	143 M	171 M	287 F
Acide acétique	44 60 62,4 f M	90 M	101 f	127 f	134 f	166 M	293 F
Acétate de propyle	35 42 48 63 f f f M	83 M	89 f	97 f	105 f	125 f	295 F
Acétate d'éthyle	38 63 80 f M f	84,5 M	93 f	100 f	105 f	111 f	298 M
Acétate de méthyle	43 64 79 f M f	84 M	106 f	136 f			287 M
Propanol II	38 44 69 f f f	82 M	95 M	113 f	116 f	134 f	285 f
Propanol I	46 f	86 M	89 f	97 f	105 f	110 f	287 F
Ethanol	42 f	89 M	104 f	109 f	127 f		293 F
Méthanol			104 f				287 F
							284 F
							295 F

16. Relations entre le spectre Raman et la constitution moléculaire. — La recherche de relations entre le spectre Raman d'une combinaison et sa constitution moléculaire définie par sa formule chimique, a été le principal objet de mes efforts. Mais les spectres obtenus se sont révélés si complexes et si différents les uns des autres que je n'ai pu obtenir de résultats généraux.

Considérons l'ensemble des chlorures liquides. Ils présentent des analogies très marquées : les quatre raies principales *a*, *b*, *c*, *d*, se déplacent régulièrement de l'un à l'autre, les fréquences correspondantes étant d'autant plus faibles que les éléments constitutifs sont plus lourds.

La raie *b* du titane fait exception à cette régularité. Cela tient vraisemblablement à ce que, dans la classification périodique, cet élément est sur la colonne du zirconium et non sur celle de l'étain.

Si maintenant nous comparons les spectres des chlorures à ceux des composés hydrogénés de même constitution moléculaire (ammoniaque et méthane, étudiés également à l'état liquide), il est facile de voir qu'aucune relation simple ne peut être établie entre eux.

A défaut de lois générales, on peut chercher des relations particulières à un groupe limité de combinaisons. L'étude des composés hydrogénés permet quelques remarques, que je suggère sans leur attribuer assez de certitude pour les qualifier de lois expérimentales.

Raies de l'hydrogène : raies h. — Les composés hydrogénés présentent un groupe de raies ou bandes, de fréquences comprises entre 278 et 340 ondes au millimètre, nettement séparées, et qui constituent, souvent le plus gros, parfois même le seul phénomène observé. Nous les attribuerons à la liaison de l'hydrogène à un autre atome, nous les désignerons par la lettre *h*.

L'intensité de ce groupe de raies varie dans le même sens que le nombre d'atomes d'hydrogène ; elle est relativement

très forte dans les carbures saturés, très faible dans l'acétylène.

Dans les composés organiques saturés, les fréquences h sont inférieures à 302 ondes au millimètre, elles atteignent 308 dans les carbures présentant des doubles liaisons ; la fréquence h de l'acétylène est de 332.

A remarquer que je n'ai pas observé dans les alcools la bande de 340 ondes au millimètre de l'eau, signalée dans leur spectre infra-rouge. Il est cependant possible qu'elle y soit, très peu marquée, la spectroscopie en fente fine se prêtant mal à l'observation des bandes.

Autres raies des composés hydrogénés. — Le méthane et l'acide chlorhydrique, qui n'ont pas d'autres liaisons que des liaisons avec l'hydrogène, ne présentent pas d'autres raies Raman, que les raies h . Nous attribuerons donc les raies dont les fréquences caractéristiques se répartissent entre 22 et 196 ondes au millimètre, aux liaisons entre les atomes autres que l'hydrogène, à la chaîne de carbone dans les carbures. Nous les appellerons *raies de la chaîne*.

Elles peuvent être très nombreuses dans les composés complexes (xylènes) ; nous en distinguerons deux, k et l , qui sont souvent prépondérantes, et sont les seules raies de chaîne des carbures simples (éthane).

Les raies k ont des fréquences comprises entre 80 et 132 ondes au millimètre. Ce sont généralement les premières raies moyennes que l'on rencontre à partir de la raie excitatrice ; elles sont généralement fines et se prêtent bien à l'identification, étant assez variables, même dans des composés de constitution voisine. Dans les carbures en C^2 (éthane, éthylène), la raie k augmente rapidement de fréquence. Je ne l'ai pas aperçue dans l'acétylène, peut-être était-elle couverte par une raie du solvant, l'acétone.

Les raies l , dont les fréquences caractéristiques varient de 143 à 196 ondes au millimètre, sont les dernières raies observées à partir de la raie excitatrice, dans les carbures et

dans les composés oxygénés ne présentant pas le groupe-ment $C=O$ (avant les raies h , bien entendu). Elles varient très peu dans les composés analogues, par contre elles se déplacent beaucoup avec les doubles ou triples liaisons.

Tous les composés organiques ne présentant pas de double liaison ont une fréquence l comprise entre 143 et 146.

Les composés organiques présentant dans leur chaîne de carbone une double liaison ont une fréquence l comprise entre 158 et 162 : dans le benzène et le toluène, doublet 158 160 ; dans l'éthylène, raies 162. La raie l est ici plus forte et moins large que dans les carbures saturés.

Enfin, dans l'acétylène, la raie l atteint la fréquence de 196 ondes au millimètre. Elle est d'une grande netteté et très forte ; elle constitue de beaucoup le phénomène principal de tout le spectre Raman de ce carbure.

La classification précédente présente une difficulté. Le méthanol, qui n'a pas de chaîne de carbone, présente une faible bande de fréquence caractéristique 104 ondes au millimètre et une bande moyenne de 146 ondes au millimètre. La première n'a pas la netteté des raies k et ne peut être rangée dans ce groupe. La bande 146 présente au contraire la même allure que la raie l de l'éthane. Il semble donc qu'il faille attribuer à la liaison $C-O$ la même raie l qu'à la liaison $C-C$.

Raie du groupement $C=O$: Raie o . — Tous les composés organiques présentant la liaison $C=O$ donnent au delà de la raie l une raie bien marquée, dont la fréquence caractéristique varie de 166 ondes au millimètre (acide acétique) à 174 ondes au millimètre (acétates). Cette raie est certainement attribuable à ce radical ⁽¹⁾.

Enfin, l'acide acétique et ses éthers-sels donnent avant la

⁽¹⁾ Ce résultat a déjà été donné dans ma publication des *C. R.*, 188 (1929), p. 1492. Il a été également indiqué peu après par MM. Dadieu et Kohlrausch, *Physikalische Zeitschrift*, 30 (1929), p. 384.

raie k , une raie, de fréquence caractéristique comprise entre 62 et 64 ondes au millimètre, d'intensité moyenne, qui semble caractéristique de ces composés, mais qui ne peut être rattachée aisément à un groupement particulier d'atomes.

Les considérations précédentes peuvent, grâce à une hypothèse complémentaire, s'appliquer à l'ammoniac, qui peut présenter à l'état liquide une liaison intérieure donnant la formule : $\text{H}^3\text{N} = \text{NH}^3$. L'analogie entre son spectre et celui de l'éthane conduit naturellement à cette conclusion.

Il n'est pas possible d'invoquer cette raison pour le tétrachlorure de carbone. La différence entre son spectre et celui du méthane ne peut être expliquée par un groupement moléculaire. Peut-être, pour interpréter de telles anomalies, faudra-t-il faire intervenir, non seulement la position des atomes mais encore leurs dimensions. De telles considérations sortiraient du domaine de ce travail expérimental.

RÉSULTATS DE CE TRAVAIL

Les résultats exposés dans cette publication, et qui constituent ma contribution personnelle à l'étude de l'effet Raman, peuvent être résumés comme il suit :

1^o J'ai établi sur les raies négatives l'existence d'une différence constante entre la fréquence excitatrice et la fréquence d'une raie secondaire, différence appelée fréquence caractéristique.

2^o J'ai montré qu'un mélange de liquides donnait la superposition des spectres des constituants, dans le cas où le mélange n'entraîne pas de modifications chimiques. Au contraire la tendance à une réaction se traduit par un élargissement considérable des raies (solutions chlorhydriques de chlorure d'antimoine).

3^o Des mesures photométriques m'ont permis :

de vérifier la loi théorique de décroissance du rapport entre l'intensité d'une raie positive et celle de la raie négative correspondante ;

de montrer que les intensités des raies Raman de fréquence caractéristique donnée étaient proportionnelles à celles des raies de diffusion de même fréquence excitatrice. Ce résultat, obtenu avec les raies vertes et indigo de l'arc au mercure, montre que, dans cet intervalle tout au moins, l'intensité d'une raie Raman donnée croît avec la 4^e puissance de la fréquence excitatrice.

Enfin j'ai comparé à l'intensité de la raie diffusée les intensités de quelques raies Raman.

4^o Les résultats précédents m'ont permis de comparer les positions et intensités des bandes d'absorption infra-rouge aux positions et intensités des raies Raman. Cette comparaison montre la coïncidence approchée des résultats des deux méthodes, et la prédominance des intensités des raies Raman de haute fréquence données par les composés hydrogénés.

5^o La description des spectres Raman de plus de trente liquides ou gaz liquéfiés m'a permis de rattacher quelques raies à des liaisons moléculaires déterminées des composés hydrogénés. Cet essai d'interprétation des spectres Raman, encore très incomplet, montre l'intérêt que peut présenter cette nouvelle méthode dans l'étude de la constitution moléculaire.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Travaux récents relatifs à la constitution
des sucres.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, 4 juillet 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

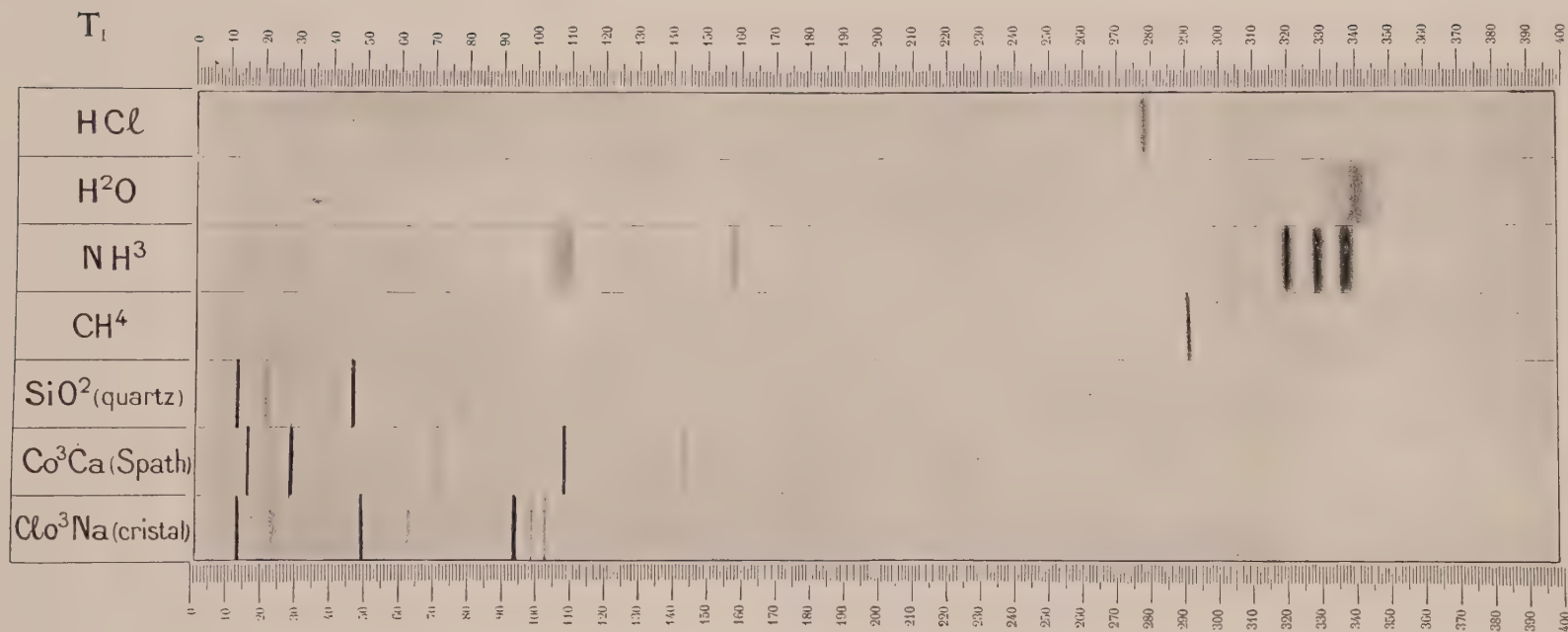
VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

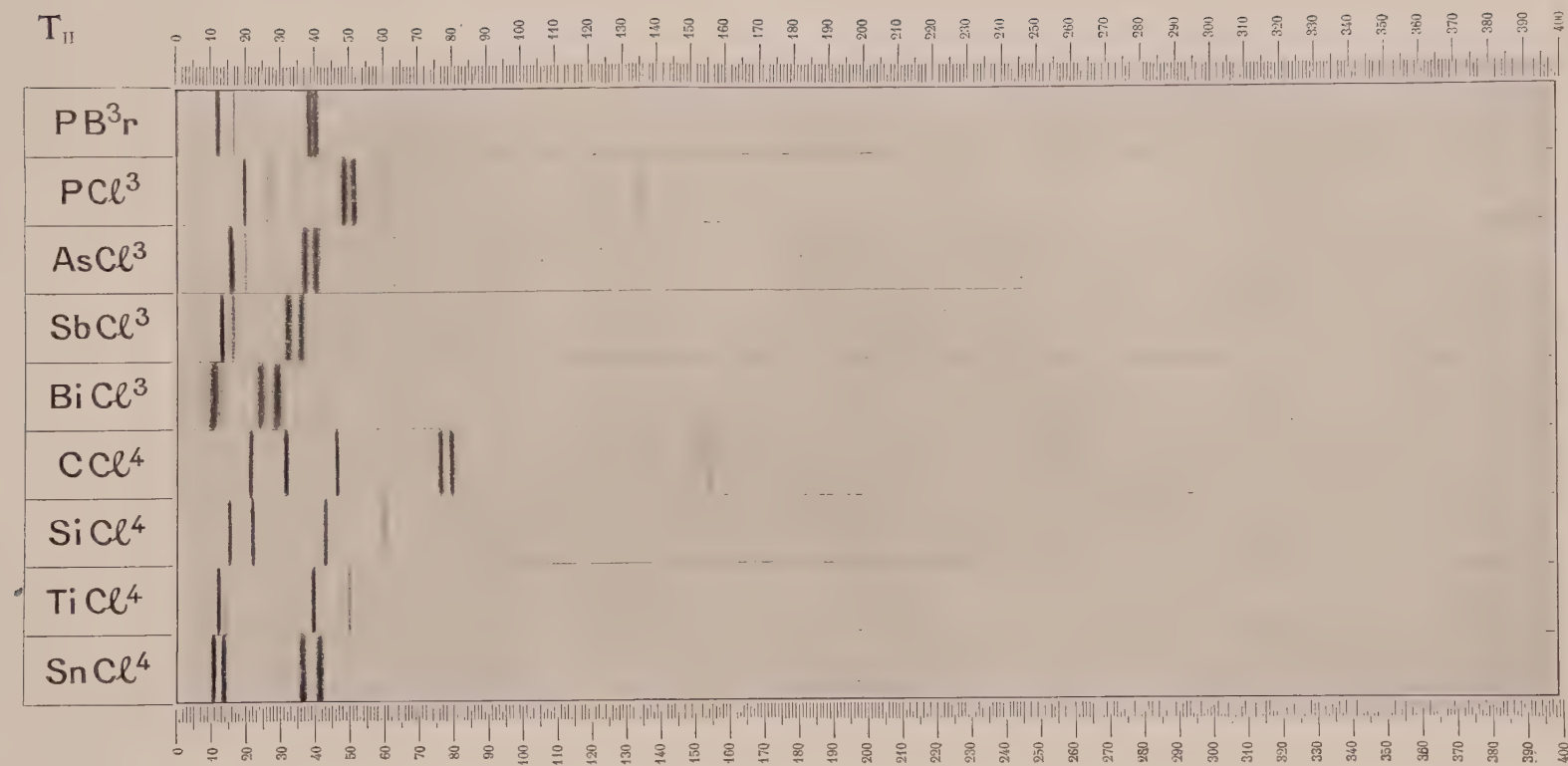
Le Recteur de l'Académie de Paris,

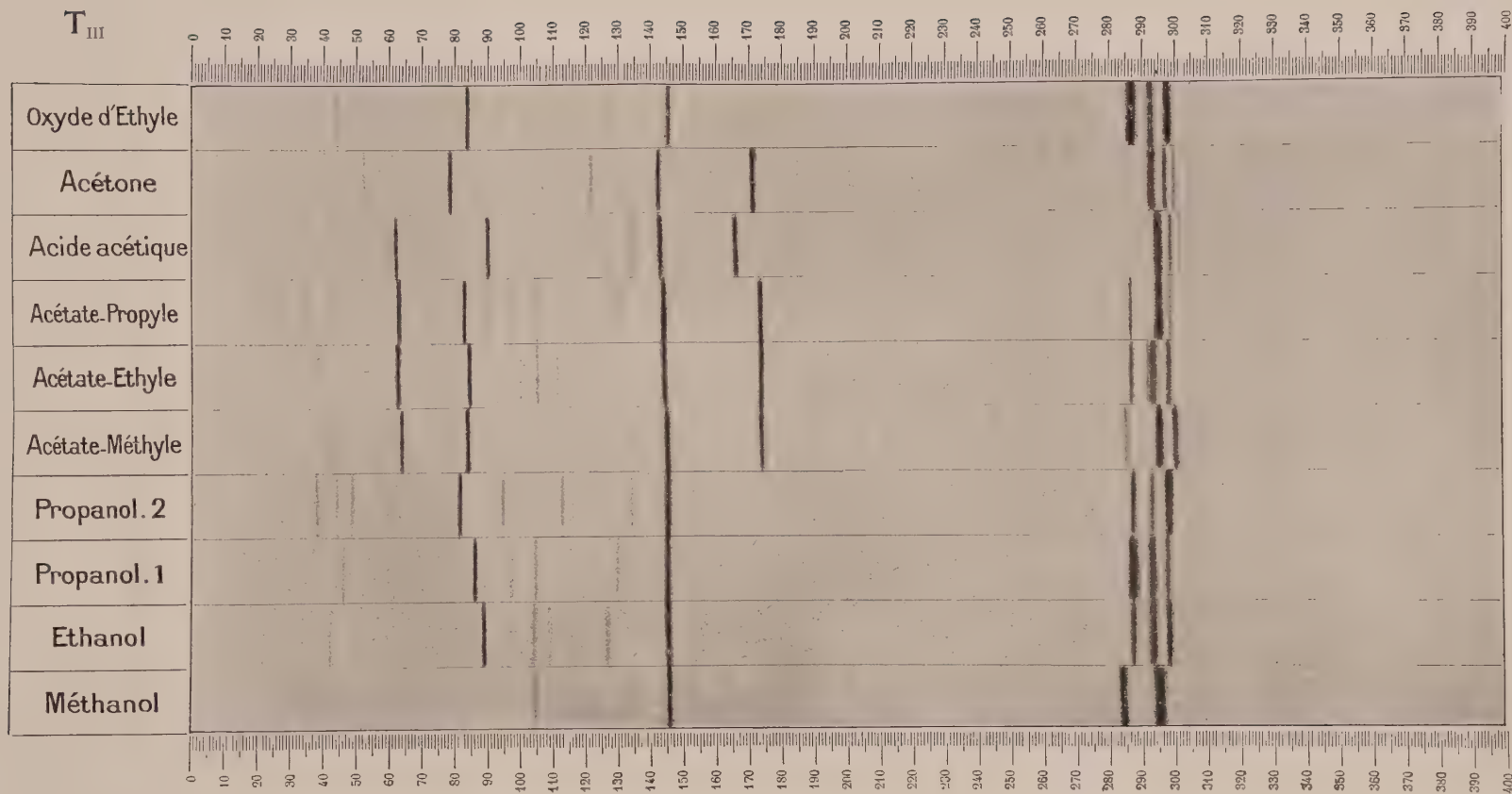
S. CHARLÉTY.

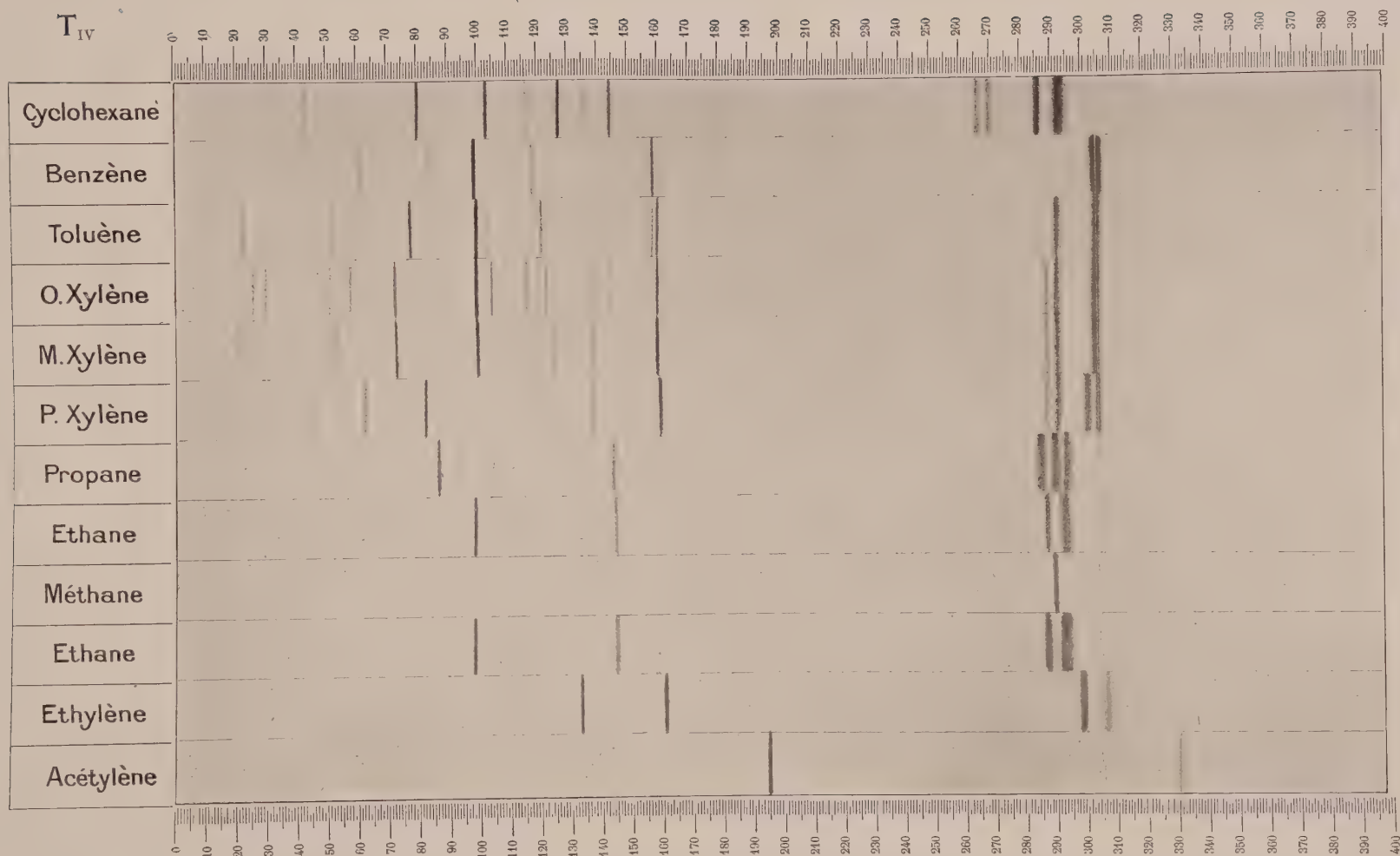
T_I T_{II} T_{III} T_{IV} . — *Dessins de spectres Raman (raies négatives)*
 La graduation donne les fréquences caractéristiques en nombre d'onde au mm.

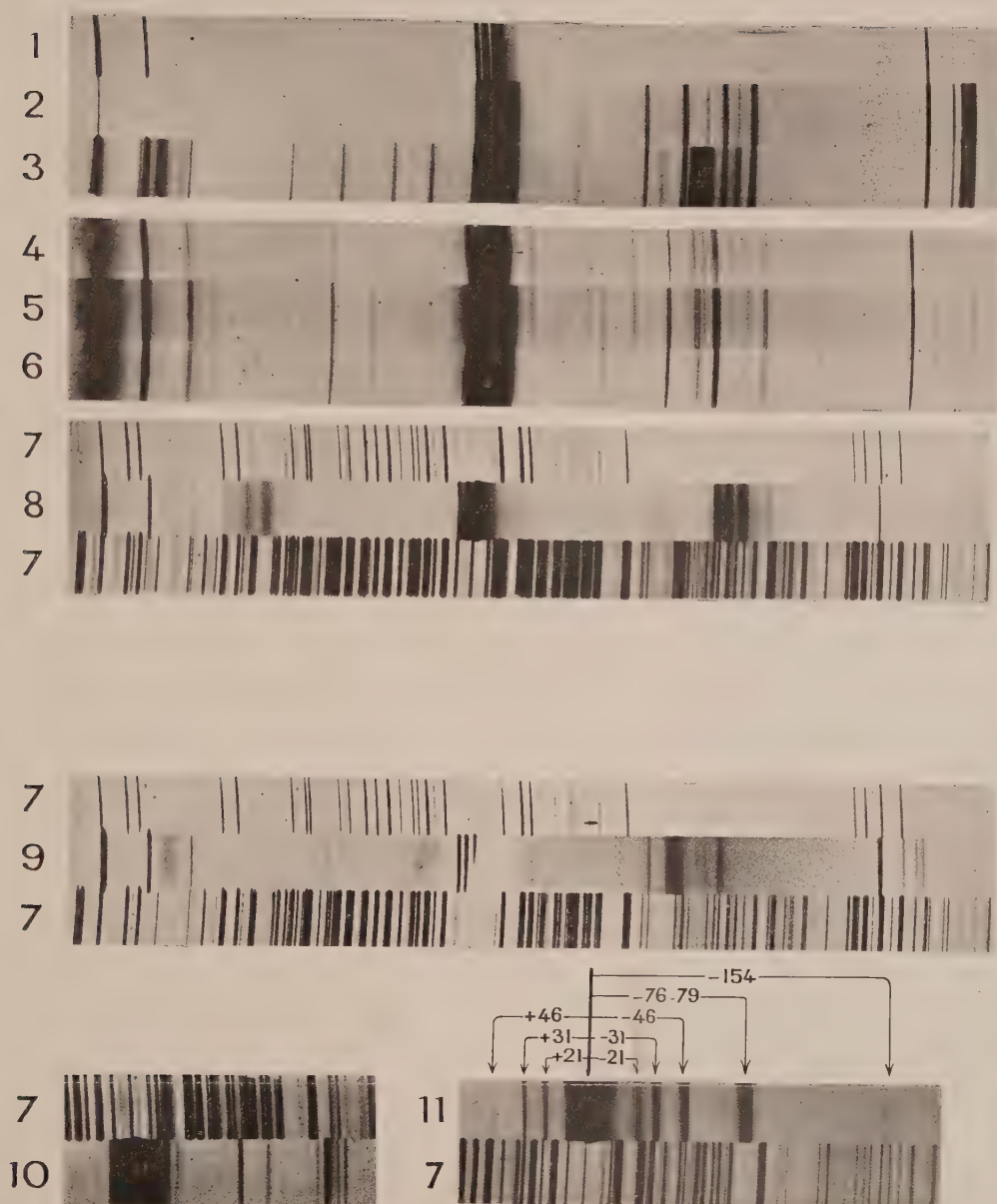
THÈSE DAURE











Agrandissements $g=5$

P. — Photographies de spectres Raman.

1. Spectre de l'arc au mercure, excitateur. — 2. Effet Raman dans le cyclohexane, excitation limitée à 4358 Å par la quinine. — 3. Effet Raman dans le cyclohexane, excitation totale. — 4. Effet Raman dans le toluène. — 5. Effet Raman dans le mélange benzène toluène. — 6. Effet Raman dans le benzène. — 7. Spectres d'arc au fer. — 8. Effet Raman dans NH_3 liquide. — 9. Effet Raman dans C_2H_6 liquide, la raie 4358 Å est escamotée, près de la plaque, par un petit écran. — 10. Effet Raman dans ClO_3Na (cristal). — 11. Raies positives et négatives du CCl_4 .

